

DEHYDRIERUNGEN MIT 2,4,6-TRIARYLPHENOXYLEN

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr.rer.nat.)

vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

WINFRIED TÜNCHER
aus Langen/Hessen

Marburg/Lahn 1976

Druck: Mauersberger, Marburg



Digitized by the Internet Archive
in 2026

DEHYDRIERUNGEN MIT 2,4,6-TRIARYLPHENOXYLEN

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr.rer.nat.)

vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

WINFRIED TÜNCHER
aus Langen/Hessen

Marburg/Lahn 1976

Druck: Mauersberger, Marburg



Von dem Fachbereich Chemie der Philipps-Universität
Marburg an der Lahn
als Dissertation angenommen am: 12.11.1976
Tag der mündlichen Prüfung: 15.12.1976
Berichterstatter: Prof. Dr. K. Dimroth
Mitberichterstatter: Prof. Dr. H. Perst

Altenheim

- 1. ...
- 2. ...
- 3. ...
- 4. ...
- 5. ...
- 6. ...
- 7. ...
- 8. ...
- 9. ...
- 10. ...
- 11. ...
- 12. ...
- 13. ...
- 14. ...
- 15. ...
- 16. ...
- 17. ...
- 18. ...
- 19. ...
- 20. ...
- 21. ...
- 22. ...
- 23. ...
- 24. ...
- 25. ...
- 26. ...
- 27. ...
- 28. ...
- 29. ...
- 30. ...
- 31. ...
- 32. ...
- 33. ...
- 34. ...
- 35. ...
- 36. ...
- 37. ...
- 38. ...
- 39. ...
- 40. ...
- 41. ...
- 42. ...
- 43. ...
- 44. ...
- 45. ...
- 46. ...
- 47. ...
- 48. ...
- 49. ...
- 50. ...
- 51. ...
- 52. ...
- 53. ...
- 54. ...
- 55. ...
- 56. ...
- 57. ...
- 58. ...
- 59. ...
- 60. ...
- 61. ...
- 62. ...
- 63. ...
- 64. ...
- 65. ...
- 66. ...
- 67. ...
- 68. ...
- 69. ...
- 70. ...
- 71. ...
- 72. ...
- 73. ...
- 74. ...
- 75. ...
- 76. ...
- 77. ...
- 78. ...
- 79. ...
- 80. ...
- 81. ...
- 82. ...
- 83. ...
- 84. ...
- 85. ...
- 86. ...
- 87. ...
- 88. ...
- 89. ...
- 90. ...
- 91. ...
- 92. ...
- 93. ...
- 94. ...
- 95. ...
- 96. ...
- 97. ...
- 98. ...
- 99. ...
- 100. ...

Meinen Eltern
in Dankbarkeit !

I n h a l t s v e r z e i c h n i s

<u>Allgemeiner Teil</u>	Seite
1. Einleitung	1
2. Zur Beständigkeit des Dehydrierungsmittels	4
2.1. 2,4,6-Triphenylphenoxy	4
2.2. Synthese eines neuen, beständigeren Phenoxylradikals	6
2.3. Thermische Zersetzung des 2,4,6-Tris-(4'-t-butylphenyl)-phenoxy <u>2</u>	10
2.4. Versuche zur Konstitutionsermittlung des Zersetzungsproduktes von <u>2</u>	11
3. Reaktionen des Radikals <u>2</u> mit hydroaromatischen Verbindungen und mit Fluoren	17
3.1. Reaktion von <u>2</u> mit 1,2- und mit 1,4-Dihydronaphthalin	19
3.2. Reaktion von <u>2</u> mit 9,10-Dihydroanthracen	23
3.3. Reaktion von <u>2</u> mit Fluoren	25
4. Umsetzung von <u>2</u> mit isotopenmarkierten Verbindungen	27
4.1. Reaktion von <u>2</u> mit 9,9,10,10-Tetradeuteroanthracen	27
4.2. Reaktion von <u>2</u> mit 9,9-Dideuterofluoren	29
4.3. Diskussion des beobachteten Isotopieeffektes	31
5. Umsetzung von <u>2</u> mit 1,2-substituierten Hydrazinen	34
5.1. Hydrazine, die sich mit katalytischen Mengen an <u>2</u> dehydrieren lassen	35
5.1.1. Reaktion von <u>2</u> mit 1,2-Diphenylhydrazin	36
5.1.2. Reaktion von <u>2</u> mit 1-Phenyl-2-(triphenylmethyl)-hydrazin	36
5.1.3. Reaktion von <u>2</u> mit 1-Benzoyl-2-phenylhydrazin	36
5.1.4. Reaktion von <u>2</u> mit 1-(2',4'-Dinitrophenyl)-2-(triphenylmethyl)-hydrazin	37
5.2. Hydrazine, die sich nur mit stöchiometrischen Mengen an Phenoxy <u>2</u> dehydrieren lassen	37
5.2.1. Reaktion von <u>2</u> mit 1,2-Dibenzoylhydrazin	38

5.2.2. Reaktion von <u>2</u> mit 1-Acetyl-2-phenylhydrazin	39
5.2.3. Reaktion von <u>2</u> mit 1-Acetyl-2-(2',4'-dinitrophenyl)-hydrazin	40
5.2.4. Reaktion von <u>2</u> mit 1-Benzoyl-2-(2',4'-dinitrophenyl)-hydrazin	41
5.3. Hydrazine, die sich mit dem Phenoxyl <u>2</u> bzw. <u>3</u> nicht zu Diazenen dehydrieren lassen	43
5.3.1. Reaktion von <u>2</u> mit 1,2-Diisopropylhydrazin	43
5.3.2. Reaktion von <u>2</u> mit 1,2-Bis-(triphenylmethyl)-hydrazin	44
5.3.3. Reaktion von <u>2</u> mit 1,2-Bis-[tri-(4'-tolyl)-methyl]-hydrazin	47
5.4. Weitere Dehydrierungsversuche mit dem Phenoxyl <u>2</u> bzw. <u>3</u>	48
5.4.1. Reaktion von <u>2</u> mit Benzylalkohol	48
5.4.2. Reaktion von <u>2</u> mit 2,6-Di-t-butyl-4-methylphenol	49
5.5. Verbindungen, die sich mit dem Phenoxyl <u>2</u> nicht dehydrieren lassen	50
5.5.1. Reaktion von <u>2</u> mit Bernsteinsäure und mit Bernsteinsäurediäthylester	50
5.5.2. Versuche zur Umsetzung von <u>2</u> mit Dibenzyl	50
6. Zusammenfassung der Ergebnisse	51
<u>Experimenteller Teil</u>	53
Literaturverzeichnis	81
Nachtrag zu Abschnitt 2.4.	85

Hinweise:

Hochgestellte arabische Zahlen im Text verweisen auf das Literaturverzeichnis.

Neu dargestellte Verbindungen bzw. deren Zwischenstufen sind mit unterstrichenen arabischen Zahlen, bereits bekannte Verbindungen mit unterstrichenen römischen Zahlen gekennzeichnet. Mesomere Grenzformen sind in schmale, eckige Klammern gefaßt.

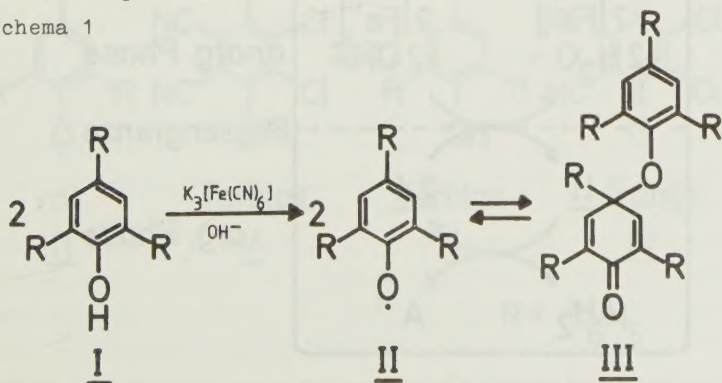
Allgemeiner Teil

Einleitung

Dehydrierungsreaktionen sind in der organischen Chemie seit jeher mit besonderem Interesse verfolgt worden. Dies zeigt die überaus große Anzahl von Veröffentlichungen und Monographien auf diesem Gebiet. Es sei an dieser Stelle nur auf die wichtigsten Übersichtsartikel hingewiesen ¹⁻⁸⁾. Besonders häufig werden Chinone hohen Oxidationspotentials verwendet ⁹⁻¹⁶⁾. Nebenbei erwähnt seien hier noch kurz zwei neuere Dehydrierungsverfahren mit 1-Chlorbenzotriazol ¹⁷⁾ und mit CCl_4 ¹⁸⁾. Auch mit radikalischen Verbindungen wurden schon Dehydrierungsversuche unternommen. Dabei fanden vor allem freie Halogenatome, Alkyl- und Arylradikale aus Diazoverbindungen, Peroxy-Radikale und Diphenylpikrylhydrazyl Verwendung ^{1-4) 19-26)}.

K. Dimroth und Mitarbeiter entdeckten 1957 mit den aus 2,4,6-Triphenylphenol (I) und weiteren 2,4,6-Triaryl-substituierten Phenolen bei der Oxidation mit wäßrig-alkalischer Hexacyanoferrat(III)-Lösung in nahezu quantitativer Ausbeute entstehenden, gegen Sauerstoff völlig unempfindlichen, stabilen, farbigen 2,4,6-Triarylphenoxylen (II) eine neue Klasse als Dehydrierungsmittel verwendbarer Verbindungen ²⁷⁾. Diese Phenoxyle (II) können als kristallisierte, farblose p-chinoide Dimere der Konstitution (III) rein isoliert werden. In Lösung stehen sie mit diesem Dimeren in einem sich rasch einstellenden Dissoziationsgleichgewicht ²⁸⁾. Aufgrund polarographischer Messungen besitzen sie für organische Verbindungen ungewöhnlich hohe Oxidationspotentiale ²⁹⁾.

Schema 1



R = Phenyl oder substituierte Phenyle

Daß sich das 2,4,6-Triphenylphenoxy (II) als Dehydrierungsmittel für organische Verbindungen einsetzen läßt, zeigten die Dehydrierungen vieler Hydrochinone zu Chinonen, von 2,4,6-Tri-*t*-butylphenol zu dem blauen 2,4,6-Tri-*t*-butylphenoxy ³⁰⁾, N.N-Diäthyl-phenylendiamin zu dem entsprechenden Wurster'schen Radikal-Kation ³¹⁾, 2,4,6-Triphenylthiophenol zum Disulfid ³²⁾, Hydrazobenzol (1,2-Diphenylhydrazin) zu Azobenzol (Diphenyldiaz) ³³⁾, Cyclohexen und Cyclohexadien zu Benzol ³³⁾, Dibenzyl zu *trans*-Stilben ³³⁾, und bestimmten Benzylanilinen zu den entsprechenden Benzalanilinen ³⁴⁾, schließlich auch Derivaten des 4H-Pyrans zu sonst nur schwer zugänglichen 4-Methylen-4H-pyranen ³⁵⁾.

Die meisten dieser Dehydrierungsreaktionen verlaufen schon bei Raumtemperatur rasch und quantitativ. Das Phenoxy (II) geht dabei in das Phenol (I) über. Von Nachteil ist jedoch, daß wegen der großen Molmasse von II das Gewichtsverhältnis von Phenoxy zu dem zu dehydrierenden Stoff sehr groß ist, die spätere Trennung daher auch erhebliche Schwierigkeiten bereitet. Wie K. Dimroth und K.H. Wolf schon 1960 an einem Beispiel gezeigt haben ³⁵⁾, läßt sich diese Schwierigkeit aber umgehen, wenn man in einem Zweiphasensystem arbeitet: Man löst die zu dehydrierende Verbindung AH₂ in einem organischen, mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel wie Benzol, Tetrachlorkohlenstoff oder Dichlormethan und über- bzw. unterschichtet sie mit einer gesättigten Lösung von Kaliumhexacyanoferrat-III in 2 N wäßrigem Natriumhydroxid. Beim

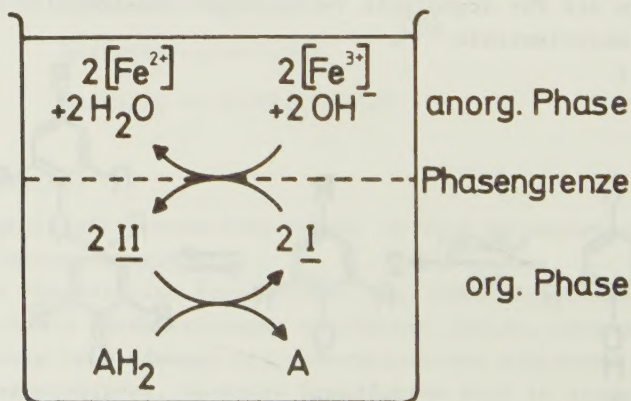
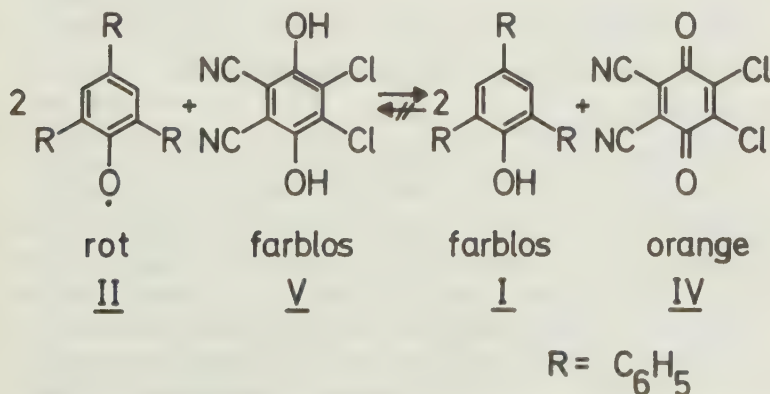


Abb. 1: Schematische Darstellung des Zweiphasen-Oxidationsverfahrens.

Durchschütteln tritt keine Dehydrierung von AH_2 ein. Gibt man jedoch eine kleine Menge Phenol (I) oder Phenoxyl (II) hinzu und schüttelt durch, so läuft die Dehydrierung ab. Das Phenoxyl übernimmt in der organischen Phase den Wasserstoff von AH_2 , geht dann als Phenolat in die alkalisch-wässrige Phase, wird dort vom Hexacyanoferrat-III wieder zum Phenoxyl oxidiert, das vom organischen Lösungsmittel extrahiert wird und dort wieder als Dehydrierungsmittel wirkt (Abb. 1), u.s.w.

Es war das Ziel dieser Arbeit, festzustellen, ob und in welchen Fällen dieses Zweiphasenverfahren mit katalytischen Mengen an 2,4,6-Triphenylphenol (I) Vorteile gegenüber den Dehydrierungen mit Chinonen bietet. Da - wie schon erwähnt - das Oxidationspotential des 2,4,6-Triphenylphenoxyls (II) sehr hoch liegt, die Dehydrierungsgeschwindigkeit von Chinonen gegenüber einem Substrat AH_2 nach einer linearen, freien Energiebeziehung mit steigendem Oxidationspotential zunimmt ^{11,16}), sollte schon aus diesem Grund 2,4,6-Triphenylphenoxyl (II) ein besonders günstiges Dehydrierungsmittel sein. Wie seine Reaktion mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyanhydrochinon (V) zeigt, vermag es dieses sofort in Benzol, Tetrachlorkohlenstoff oder Dichlormethan zum 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-chinon (DDQ) (IV) zu dehydrieren, ist also zweifellos ein stärkeres Oxidationsmittel als dieses wegen seines hohen Oxidationspotentials besonders häufig verwendete Chinon (Schema 2).

Schema 2

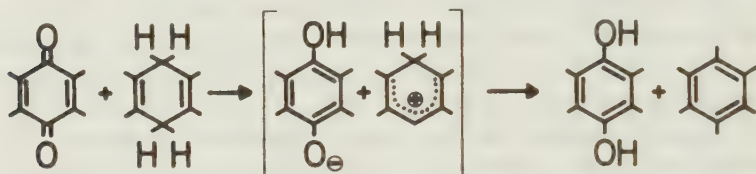


Tatsächlich verlaufen auch entsprechende Dehydrierungen mit II schon bei tieferer Temperatur als mit DDQ. Durch hohe

Temperatur bedingte Nebenreaktionen, wie sie mit DDQ beobachtet wurden, sollten sich somit weitgehend ausschließen lassen ³⁶⁾.

Braude ³⁷⁾ hat aus sehr eingehenden, auch kinetischen Untersuchungen geschlossen, daß Dehydrierungen mit Chinonen - etwa die von 1,4-Cyclohexadien - nach einem ionischen Mechanismus ablaufen, wobei möglicherweise die Bildung eines charge-transfer-Komplexes vorgeschaltet ist:

Schema 3



Es ist fraglich, ob der Mechanismus der Dehydrierung mit II bzw. seinem Dimeren III in analoger Weise zu formulieren ist. Einige Vorversuche zur Klärung dieses Problems wurden im Laufe der Arbeit vorgenommen.

Als sich zeigte, daß - in Analogie zur Dehydrierung mit DDQ ³⁸⁾ - die Dehydrierung von Tetralin zu Naphthalin nach dem Zweiphasenverfahren bei Raumtemperatur nicht durchführbar ist, bei höherer Temperatur mit stöchiometrischen Mengen 2,4,6-Triphenylphenoxyl jedoch Nebenreaktionen eintreten, bei denen das Phenoxyl durch Kondensation mit sich selbst zerstört wird, habe ich zunächst versucht, ein Phenoxyl herzustellen, das thermisch weniger empfindlich als II ist. Hierüber wird im ersten Teil dieser Arbeit berichtet.

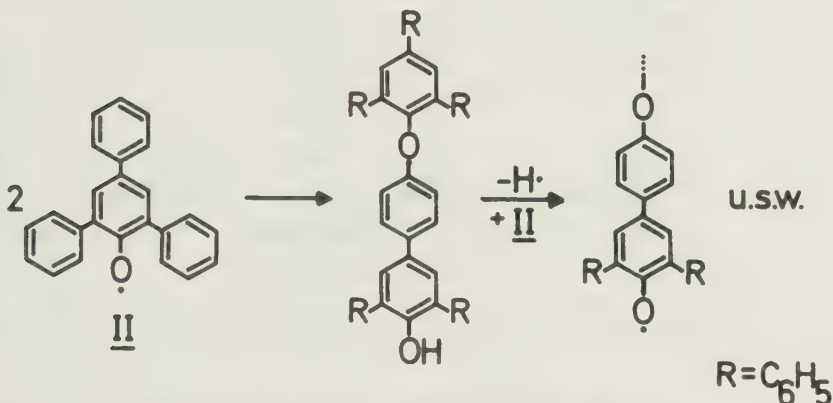
2. Zur Beständigkeit des Dehydrierungsmittels

2.1. 2,4,6-Triphenylphenoxyl (II)

Durch frühere Untersuchungen war bekannt, daß 2,4,6-Triphenylphenoxyl (II) bei längerem Erhitzen in indifferenten Lösungsmitteln wie Benzol, Cyclohexan, Chloroform u.a. zerstört wird ³¹⁾. Die rote Lösung des Radikals II wird allmählich farblos, bei ihrer Reoxidation mit alkalischem Hexacyanoferrat-III entsteht wieder ein Radikal, jedoch mit einer längerwelligen Absorption und nicht mehr in der äquivalenten Menge wie das ursprünglich eingesetzte II. Vieles

spricht dafür, daß die freien Positionen in 4'-Stellung der drei peripheren Ringe den Angriffspunkt für eine Kondensationsreaktion zu einem dimeren Phenoläther bilden, z.B. 27b)

Schema 4



Die Selbstkondensation von II, deren Mechanismus im einzelnen nicht geklärt ist, wird besonders durch Pyridin stark beschleunigt. Sie führt offensichtlich zu einer ganzen Reihe schwer trennbarer Phenoläther-Kondensationsprodukte. Die Geschwindigkeit ihrer Bildung beim Erhitzen von II in einem indifferenten Lösungsmittel nimmt stark zu, sobald die Kondensation begonnen hat. Es muß sich also um eine durch bereits gebildeten Phenoläther induzierte Reaktion handeln.

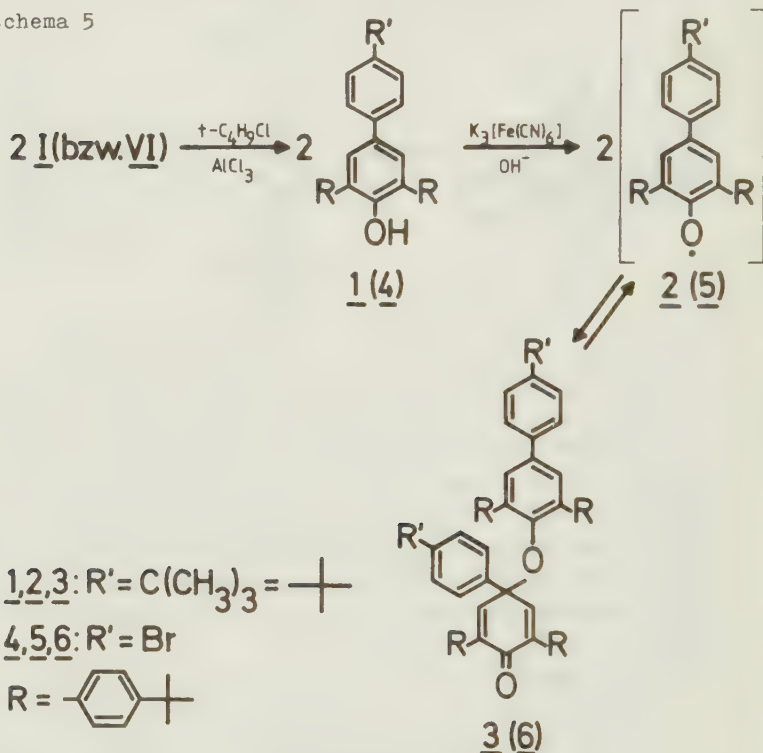
Um diese Selbstkondensation zu verhindern, habe ich versucht, Derivate des 2,4,6-Triphenylphenols herzustellen, bei denen möglichst alle drei 4'-Stellungen der peripheren Ringe durch geeignete Gruppen blockiert sind. Ein Bromatom, das sich leicht in die 4'-Stellung des in Position 4 befindlichen Phenylringes durch Bromierung von I in Eisessig einführen läßt ³⁹⁾ - die Konstitution des 4-(4'-Bromphenyl)-2,6-diphenylphenols (VI) ist durch eine unabhängige Synthese gesichert ⁴⁰⁾ - bzw. drei Bromatome im 2,4,6-Tris-(4'-bromphenyl)-phenol ⁴⁰⁾ eignen sich nicht hierfür: Die beiden Phenoxye kondensieren viel leichter unter Bromabspaltung zu höhermolekularen Phenolen, sind also viel unbeständiger als II.

Ich habe daher versucht, die 4'-Stellungen durch tert.-Butylgruppen zu blockieren.

2.2. Synthese eines neuen, beständigeren Phenoxylradikals

Als ich das Phenol I nach Friedel-Crafts mit tert.-Butylchlorid und wasserfreiem Aluminiumchlorid umsetzte ⁴¹⁾, erhielt ich das erwartete 2,4,6-Tris-(4'-t-butylphenyl)-phenol 1. Seine Struktur ist durch die Elementaranalyse und durch spektroskopische Daten gesichert.

Schema 5



Das in CCl_4 aufgenommene NMR-Spektrum von 1 (Abb. 2) zeigt bei $\delta = 1,40$ ppm das im Verhältnis 2:1 aufgespaltene Signal für die drei tert.-Butylgruppen. Diese Aufspaltung ist lösungsmittelabhängig. In d_6 -Benzol liegt das Signal für die 4, 4'-ständige tert.-Butylgruppe bei tieferem Feld (Verhältnis 1:2) und in einem Gemisch aus d_6 -Benzol und CCl_4 (1:1) ist nur ein einziges Signal für die aliphatischen Protonen zu sehen. Bei $\delta = 5,20$ ppm tritt das breite Signal des mit Deuterium austauschbaren OH-Protons und bei

$\delta = 7,2-7,5$ ppm das Multiplett der 14 aromatischen Protonen auf.

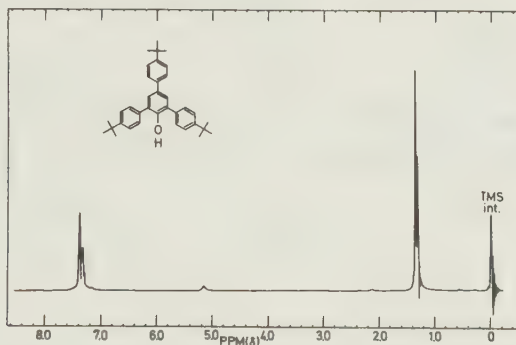


Abb. 2: NMR-Spektrum des 2,4,6-Tris-(4'-t-butylphenyl)-phenols 1 in CCl₄.

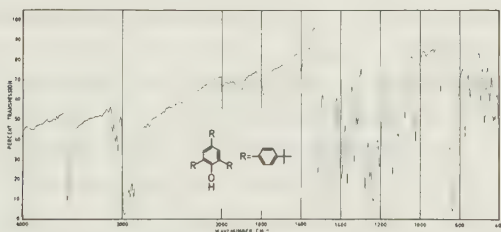
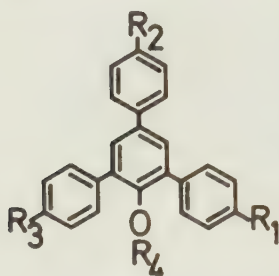


Abb. 3: IR-Spektrum von 1 (KBr).

Das IR-Spektrum von 1 (Abb. 3) zeigt neben der für das 1,3,5-Triphenylbenzol-System charakteristischen Gruppe von vier Banden zwischen $\nu = 1520$ und 1370 cm⁻¹ die scharfe Phenol-OH-Valenzschwingungsbande bei 3550 cm⁻¹ und die starke, aufgesplante C-H-Valenzschwingungsbande der CH₃-Gruppen bei 3000 bis 2880 cm⁻¹. Die Interpretation der übrigen Banden findet sich im experimentellen Teil.

In Tabelle 1 sind die aus I bzw. VI durch Alkylierung neu hergestellten Verbindungen und deren Derivate zusammengestellt.

Tabelle 1



Verbin- dung	R ₄	R ₁ + R ₃	R ₂	Fp. °C (aus)
<u>I</u> ⁸²⁾	H	H	H	149 (Eg)
<u>VI</u> ⁴⁰⁾	H	H	Br	165 (Al)
<u>1</u>	H	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	272 (Eg)
<u>1a</u>	COCH ₃	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	180 (Al)
<u>1b</u>	CH ₃	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	162 (Al)
<u>4</u>	H	t-C ₄ H ₉	Br	226 (Eg)
<u>4a</u>	COCH ₃	t-C ₄ H ₉	Br	238 (Eg)

Aus 1 konnte ich mit alkalischem Hexacyanoferrat-III das violette Phenoxyl 2 herstellen, das ebenso wie I $\rightleftharpoons$ II mit seinem farblosen Dimeren 3 im Gleichgewicht steht. Das ESR-Spektrum des Radikals 2 ist noch komplizierter als das von II ⁴²⁾, ein Zeichen, daß offenbar auch die tert.-Butylgruppen noch an der Delokalisierung des ungepaarten Elektrons teilhaben.

2 ist tatsächlich in verschiedenen Lösungsmitteln bei Raumtemperatur beständiger als II. Dies ergibt sich aus Tabelle 2. Hier wurde durch Titration bestimmt, wieviel des Radikals II bzw. 2 nach bestimmten Zeiten in verschiedenen Lösungsmitteln noch vorhanden ist. Am günstigsten scheint danach absolutes, äthanolfreies Dichlormethan zu sein.

Tabelle 2

Vergleich der Beständigkeiten von 2,4,6-Triphenylphenoxyl (II) und 2,4,6-Tris-(4'-t-butylphenyl)-phenoxyl (2) in verschiedenen Lösungsmitteln bei Raumtemperatur (II / 2). (Angaben in %-Radikalgehalt, $\pm 0,2$ %)

Zeit, Stunden	Aceton) ^x	C ₂ Cl ₄ p.a.	Benzol) ^x	CH ₂ Cl ₂) ^x	CH ₂ Cl ₂) ^y
0	99,5 99,7	99,5 99,6	99,5 99,6	99,5 99,6	99,5 99,7
2	99,5 99,6	99,0 99,4	99,0 99,6	99,1 99,5	99,1 99,6
4	97,9 98,5	83,5 98,0	96,8 99,4	97,4 98,4	97,4 99,6
6	95,8 97,2	82,9 96,4	96,3 99,0	96,9 97,2	96,8 99,3

Fortsetzung Seite 9.

Fortsetzung Tabelle 2

Zeit, Stunden	Aceton) ^x	C ₂ Cl ₄ p.a.	Benzol) ^x	CH ₂ Cl ₂) ^x	CH ₂ Cl ₂) ^y
8	93,6 96,4	80,3 94,7	96,0 98,2	96,6 96,8	96,6 99,0
24	- -	- 84,1	- 90,7	- 86,2	95,8 98,2
28	- -	- 81,2	- 88,8	- 84,8	95,2 98,1
91	- -	- 64,3	- 82,6	- 70,5	88,7 96,8
124	62,0 69,3	49,2 56,2	70,6 79,3	0,0 60,6	86,7 95,4
3 Monate	0,0 0,0	0,0 0,0	0,0 0,0	0,0 0,0	0,0 85,4) ^z

)^x = Destilliert über II ,)^y = Absolut und äthanolfrei

)^z = Unter Lichtausschluß , - = Keine Messung durchge-
aufbewahrt führt

Auch gegenüber Pyridin erweist sich 2 im Gegensatz zu II als beständig. Während Lösungen von II sich bei Pyridinzugabe sehr rasch zunächst blau (Radikal des Phenylätherphenoxyis in Schema 4) und schließlich entfärben ^{27b)}, bleibt die Farbe von 2 nach Zugabe von Pyridin unverändert. Man muß daraus schließen, daß die 4'-Stellung der peripheren Ringe tatsächlich eine große Bedeutung für die Beständigkeit der arylierten Phenoxye besitzt.

Hierfür spricht auch noch der folgende Versuch: Durch tert.-Butylierung von 4-(4'-Bromphenyl)-2,6-diphenylphenol (VI) mit tert.-Butylchlorid und Aluminiumchlorid konnte in Analogie zu dem in Schema 5 aufgezeigten Versuch das 4-(4'-Bromphenyl)-2,6-bis-(4'-t-butylphenyl)-phenol 4 hergestellt werden. Oxidiert man mit alkalischem Kaliumhexacyanoferrat-III, so erhält man das entsprechende violette Phenoxy 5. Nur bei vorsichtigem Einengen der Lösung bei Raumtemperatur entsteht hieraus das zugehörige Dimere 6. Erwärmt man das trockene Dimere 6 jedoch auf etwa 60-70 °C, dann spaltet sich elementares Brom ab, wobei wahrscheinlich analog Schema 4 uneinheitliche, kondensierte Phenole gebildet werden. Dies deutet die bei der Oxidation des farblosen Zersetzungsproduktes von 6 mit alkalischem Hexacyanoferrat-III auftretende blaue Radikalfarbe an.

Halogenabspaltungen, die bei der Oxidation halogenhaltiger Phenole auftreten, wobei dimere bzw. polymere Produkte entstehen, sind auch in der Literatur bekannt^{12a,43}).

Erwähnenswert ist noch der - allerdings nur bei direkter UV-Bestrahlung beachtliche - Einfluß von Licht auf die Beständigkeit der Sauerstoffradikale^{31,44}). Vergleichsweise unter Lichtausschluß aufbewahrte Proben wiesen stets einen höheren Radikalgehalt auf als die dem Licht ausgesetzten.

2 bzw. sein Dimeres 3 ist wegen der drei tert.-Butylgruppen in fast allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, sodaß ich zunächst Schwierigkeiten hatte, das Dimer 3 als farblose, feste Substanz zu isolieren. Es besitzt im IR-Spektrum (Abb. 4) die charakteristische Doppelbande bei 1665 und 1642 cm^{-1} , die der Carbonylschwingung des para-Chinoläthers in 3 zugeordnet werden muß⁴²). Unter Lichtausschluß ist das kristalline Dimere 3 praktisch unbegrenzt haltbar und zeigt in Lösung sofort wieder die rotviolette Farbe des Monomeren 2.

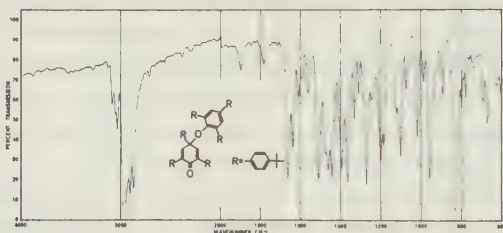


Abb. 4: IR-Spektrum des 4-[2',4',6'-Tris-(4'-t-butylphenyl)phenoxy]-2,4,6-tris-(4'-t-butylphenyl)-2,5-cyclohexadienon-1 3 (KBr).

2.3. Thermische Zersetzung des 2,4,6-Tris-(4'-t-butylphenyl)-phenoxyls 2

Kocht man Lösungen von 2 in verschiedenen indifferenten Lösungsmitteln, so wird auch dieses bisher beständigste aller Phenoxye allmählich zersetzt. Dies erfolgt - offenbar nur abhängig von der Temperatur und nicht von der Art der hier genannten Lösungsmittel - um so schneller, je höher der Siedepunkt des verwendeten Lösungsmittels ist:

$\text{CH}_2\text{Cl}_2 < \text{CHCl}_3 < \text{CCl}_4 < \text{Benzol} < \text{C}_2\text{Cl}_4$. Hält sich 2 in siedendem Dichlormethan etwa 48 Stunden, so ist die Radikalfarbe in siedendem Tetrachloräthylen bereits nach einer halben Stunde verschwunden.

Im Gegensatz zu II entsteht hierbei neben sehr geringen Mengen des Ausgangsphenols 1 nur ein einziger neuer Stoff, der sich durch Umkristallisation reinigen läßt. Daß es sich dabei um eine neue Verbindung von phenolischem Charakter handeln muß, geht aus folgenden Tatsachen hervor:

- 1.) Die Verbindung zeigt wie 1 im IR-Spektrum (Abb. 5) eine scharfe OH-Valenzschwingungsbande bei 3540 cm^{-1} .
- 2.) Sie läßt sich mit alkalischem Hexacyanoferrat-III zu einem in Lösung rotviolett gefärbten Radikal oxidieren.
- 3.) Sie bildet ein Acetat vom Schmelzpunkt Fp.: 344°C (1a, Fp.: 180°C).
- 4.) Der Schmelzpunkt der reinen phenolischen Verbindung differiert erheblich von dem des Ausgangsphenols 1:
1 : Fp.: 272°C (beide aus Eg)
Neue Verbindung: Fp.: 320°C
- 5.) Ein Vergleich der Rf-Werte auf Kieselgel-DC-Karten in Benzol ergab einen zwar geringen, aber deutlichen Unterschied:
1 : Rf = 0,80
Neue Verbindung: Rf = 0,75 (in Benzol)
- 6.) Im NMR-Spektrum des neuen Phenols (Abb. 6) treten statt der bisher zwei Singulets für die tert.-Butylgruppen von 1 (Abb. 2) nun deren fünf Signale (in CCl_4) auf.

Ich habe nun versucht, die Konstitution dieser neuen Verbindung zu ermitteln.

2.4. Versuche zur Konstitutionsermittlung des Zersetzungsproduktes von 2

Aufgrund folgender Beobachtungen halte ich die Struktur eines dimeren Phenoläthers für das Zersetzungsprodukt von 2 für wahrscheinlich:

- 1.) Durch die Analyse und die daraus abgeleitete Summenformel des Essigsäureesters des neuen Phenols wird eine dimere Zusammensetzung angezeigt.
- 2.) Die Massenspektren des Phenols und seines Acetats bestätigen durch Peakmatch ($m/e = 978$ bzw. $m/e = 1020$) die dimere Form.

- 3.) Die Umrechnung des durch Titration bestimmten Radikalgehaltes einer mit alkalischem Hexacyanoferrat-III oxidierten Lösung des neuen Phenols war nur mit einer dimeren Monoradikalform in Einklang zu bringen.
- 4.) Die intensive Ar-O-Valenzschwingungsbande bei 1240 cm^{-1} im IR-Spektrum von 1 (Abb. 3) wird bei der neuen Verbindung von einer Bande bei $1200\text{ bis }1220\text{ cm}^{-1}$, die einer Diphenylätherbande zuzuordnen ist (Abb. 5), bei weitem an Intensität übertroffen ⁴⁵⁾.

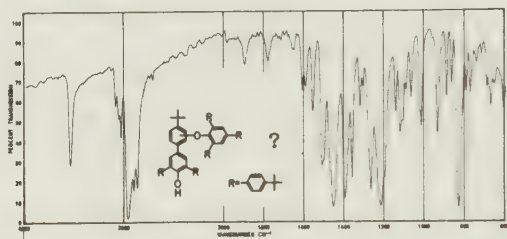


Abb. 5: IR-Spektrum des Diphenylätherphenols unbekannter Struktur, das bei der thermischen Zersetzung von 2 entsteht (KBr).

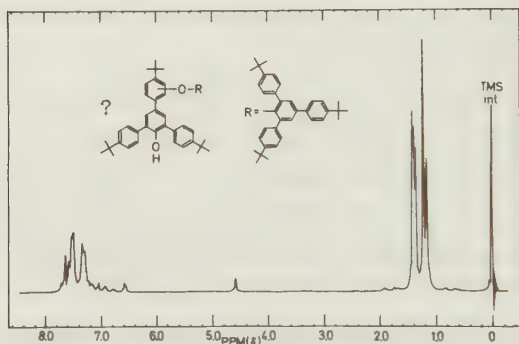
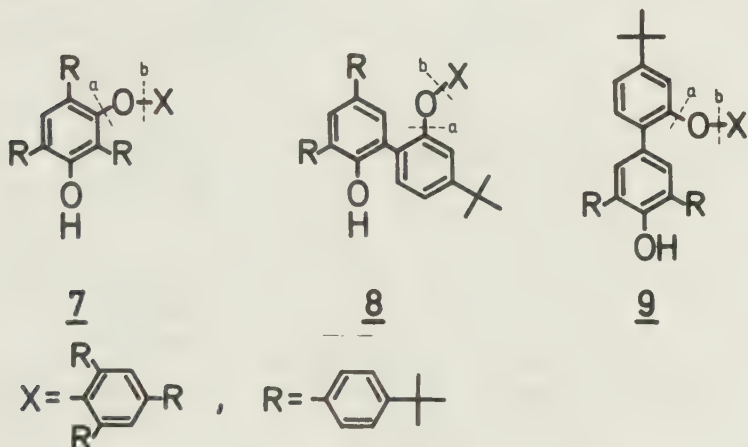


Abb. 6: NMR-Spektrum des Diphenylätherphenols unbekannter Struktur in CCl_4 .

Vernachlässigt man photochemische Reaktionen wie sie von Perst ⁴⁴⁾ an 2,4,6-Triphenyl-o-chinolacetaten beobachtet wurden und setzt man voraus, daß unter den gegebenen Reaktionsbedingungen keine Umlagerung der Reste R (siehe Schema 6) bzw. $\text{t-C}_4\text{H}_9$ stattfindet, und berücksichtigt man, daß eine Verdrängung von Resten aufgrund von Analyse, Massen-

und NMR-Spektrum ausgeschlossen werden kann, so sind die drei folgenden Strukturen für das Diphenylätherphenol am wahrscheinlichsten:

Schema 6



Einblick in die Struktur des Phenoläthers sollte eine Ätherspaltung mit Natrium in Pyridin erbringen ⁴⁶⁾. Dabei sind drei Möglichkeiten der Spaltung zu diskutieren (siehe Schema 6):

- 1.) Tritt die Spaltung bei a ein, würde sich nur ein Produkt, das Phenol 1 bilden.
- 2.) Tritt Spaltung bei b ein, so sollte neben 1,3,5-Tris-(4'-t-butylphenyl)-benzol aus 7 ein Resorcin-, aus 8 bzw. 9 jeweils ein Dihydroxydiphenylderivat (mit einer OH-Gruppe in einem der peripheren Phenylringe) entstehen.
- 3.) Tritt gleichzeitige Spaltung bei a und b ein, so ist mit einem Gemisch der Verbindungen aus 1.) und 2.) zu rechnen.

Nach der Ätherspaltung lassen sich auf DC-Karten (Kieselgel) zwei neue Verbindungen nachweisen, von denen die eine ($R_f = 0,85$ in Benzol) mit alkalischem Hexacyanoferrat-III keine, die andere ($R_f = 0,4$ in Benzol) eine grünblaue Farbe ergibt. Mittels präparativer Schichtchromatographie mit Benzol als Fließmittel konnte ich die beiden Substanzen trennen und in annähernd gleicher Menge isolieren.

Der ersten Substanz ($R_f = 0,85$ in Benzol) konnte aufgrund spektroskopischer und analytischer Daten die Struktur des 1,3,5-Tris-(4'-t-butylphenyl)-benzols 10 zugeordnet werden.

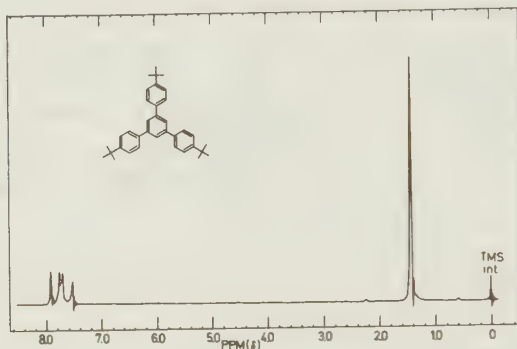


Abb. 7: NMR-Spektrum des 1,3,5-Tris-(4'-t-butylphenyl)-benzols 10 in CCl_4 .

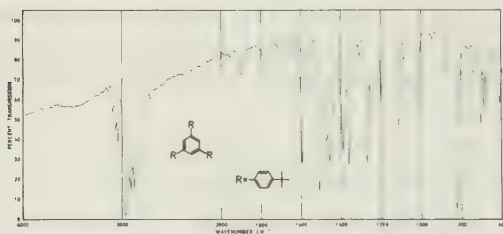


Abb. 8: IR-Spektrum der Verbindung 10 (KBr).

Aus der zweiten Fraktion ($R_f = 0,4$ in Benzol) wurde die erwartete - durch das Massenspektrum bestätigte ($m/e = 506$) - Dihydroxyverbindung isoliert. Da die Analyse vermutlich infolge eingeschlossenen Lösungsmittels kein richtiges Ergebnis lieferte, wurde die Verbindung in das Diacetat überführt, dessen analytische und spektroskopische Daten als gesichert angesehen werden dürfen. Dieses Diacetat zeigt im NMR-Spektrum (Abb. 9) zwei bei unterschiedlicher Feldstärke auftretende Signale für die beiden Acetyl- CH_3 -Gruppen ($\delta = 1,70$ und $2,20$ ppm), deren Lage zueinander sich auch bis 100°C in C_2Cl_4 nicht änderte.

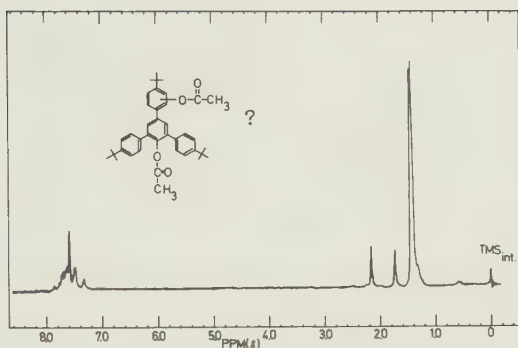


Abb. 9: NMR-Spektrum des Diacetats unbekannter Struktur in CCl_4 .

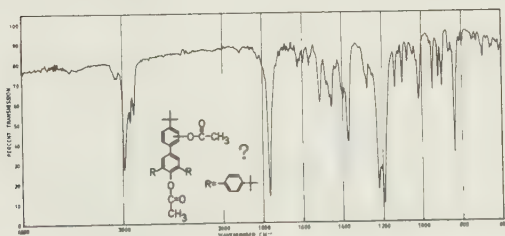


Abb. 10: IR-Spektrum des Diacetats unbekannter Struktur (KBr).

Zum Vergleich wurde aus 2,4,6-Triphenylresorcin ³⁹⁾ durch tert.-Butylierung und anschließender Veresterung das 2,4,6-Tris-(4'-t-butylphenyl)-resorcindiacetat 11 hergestellt.

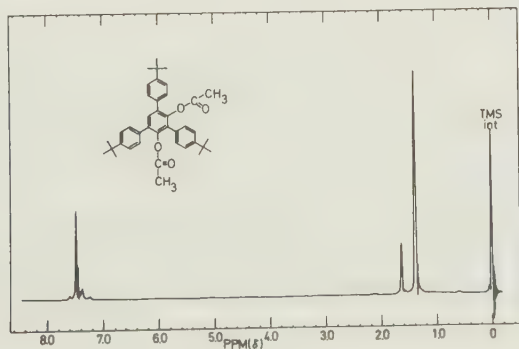


Abb. 11: NMR-Spektrum des 2,4,6-Tris-(4'-t-butylphenyl)-resorcindiacetats 11 in CCl_4 .

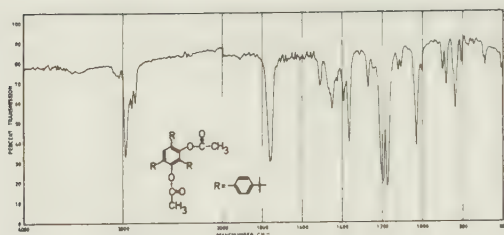
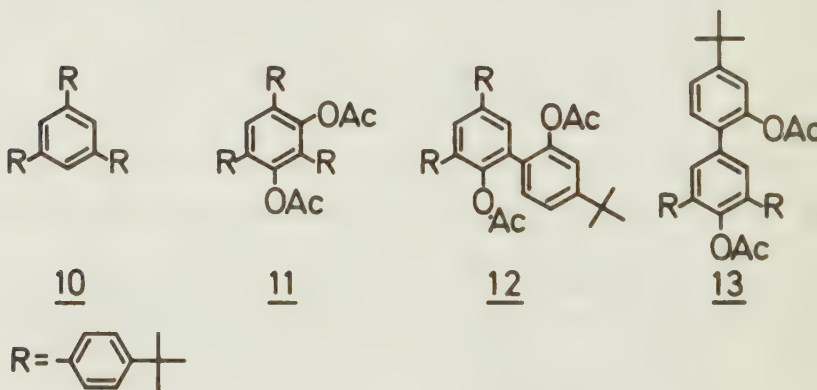


Abb. 12: IR-Spektrum des 2,4,6-Tris-(4'-t-butylphenyl)-resorcindiaceats 11 (KBr).

Da dessen NMR-Spektrum (Abb. 11) nur ein Acetyl-CH₃-Signal zeigt, muß die Bildung des Resorcinderivates 7 (Schema 6) bei der Zersetzung von 2 ausgeschlossen und eine unsymmetrische Struktur (z.B. 8 oder 9) angenommen werden.

Schema 7

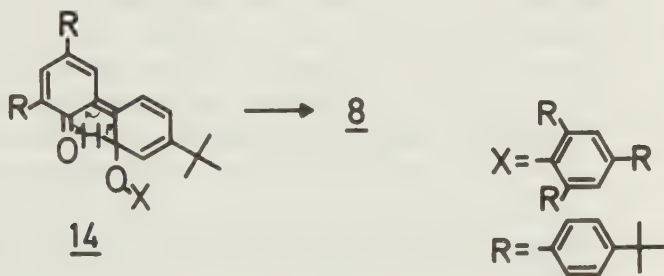


Auch ein Versuch, die durch Hydrolyse aus dem Diacetat - dem wahrscheinlich die Struktur 12 oder 13 zukommt - zurückgewonnene Dihydroxyverbindung mit Chromsäure zu einem Chinon zu oxidieren, mißlang und konnte daher nicht zur Klärung des Problems beitragen.

Eine eindeutige Klärung der Struktur des aus 2 entstehenden Phenoläthers konnte nicht erbracht werden und lag auch außerhalb des Themenkreises dieser Arbeit.

Zusammenfassend geht aus den hier besprochenen Versuchen hervor, daß auch das Radikal 2 bei höherer Temperatur, ähnlich wie II, zu einem neuen Phenol dimerisiert, wobei eine Ätherbrücke entsteht. Im Gegensatz zu II verläuft diese Dimerisierung jedoch langsamer bzw. erst bei höherer Temperatur und führt zu einer einheitlichen Substanz. Die Konstitutionsermittlung des neuen Phenols ergab, daß die Ätherbrücke sicher nicht über ein C-Atom des zentralen Ringes zu einem Resorcin-Derivat erfolgt. Am wahrscheinlichsten ist aufgrund von Vorstellungen die Struktur 8 (Schema 6), da sich dieser Phenoläther aus dem vermutlich durch radikalische Kopplung intermediär entstehenden Chinoläther 14 über eine günstige 6-Ring-Umlagerung stabilisieren kann:)^x

Schema 8



Reaktionen des Radikals 2 mit hydroaromatischen Verbindungen und mit Fluoren

In meinen ersten Versuchen befaßte ich mich mit der Dehydrierung von 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin durch das Radikal II. Sie verliefen sehr unübersichtlich. Arbeitete ich nach dem Zweiphasenverfahren unter Zusatz geringer Mengen III, so verschwand die Radikalfarbe sehr schnell. Bei der Aufarbeitung durch Säulenchromatographie an Kieselgel konnte ich in der Hauptsache nur unverändertes Tetralin isolieren, fand daneben nur wenig Naphthalin und gleichzeitig die ihm äquivalente Menge freies Phenol I. Arbeitete ich mit der äquivalenten Menge Phenoxyl III (bzw. doppelte Menge II), ließ sich die erwartete Menge Naphthalin neben dem Phenol I isolieren. Man mußte annehmen,

)^x Siehe Nachtrag auf Seite 85.

daß sich zunächst aus dem Tetralin und Phenoxyl II eine Zwischenverbindung bildet, die erst bei der Aufarbeitung in Naphthalin und Phenol I zerfällt. Dies würde den Ergebnissen entsprechen, die Criegee bei der Reaktion von Tetralin mit 2,3-Dichlorchinizarindichinon schon 1936 erhalten hatte, bei der er den 1-(2,3-Dichlorchinizarin)-1-tetralinäther isolieren konnte, dessen Bildung er durch 1,6-Addition des Tetralins an das Chinon erklärte. Auch spätere Versuche anderer Autoren ^{10,11)} ähnlicher Dehydrierungen mit Chloranil, DDQ oder Diphenylpikrylhydrazyl deuteten darauf hin, daß im Primärschritt Additionsprodukte gebildet werden. Ihre Reindarstellung gelang allerdings nicht ⁴⁸⁾. Auch meine Versuche, den vermuteten Mono- oder Di-äther des 2,4,6-Triphenylphenoxyls mit Tetralin zu isolieren, scheiterten. Sie zerfallen offenbar so leicht, daß ich immer nur ihre Folgeprodukte nachweisen konnte, das Phenol I und Naphthalin; ein Dihydronaphthalin wurde hierbei nicht gefunden. Es ist also möglich, daß sich bei der Umsetzung hauptsächlich ein Diäther gebildet hat oder daß bei der Aufarbeitung des schwer trennbaren Gemisches nicht alle Komponenten entdeckt wurden.

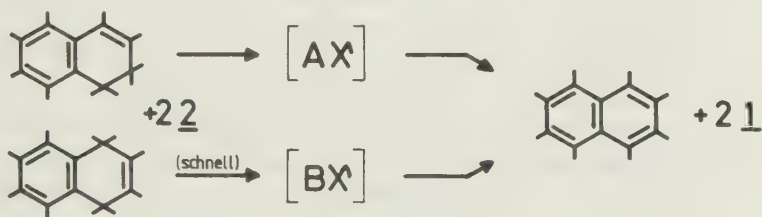
Noch viel unübersichtlicher verliefen alle Versuche, Tetralin mit überschüssigem II bei erhöhter Temperatur zu dehydrieren. Hierbei wird ein Teil des eingesetzten Phenoxyls auch durch Selbstkondensation zerstört, sodaß ein untrennbares Gemisch verschiedener Reaktionsprodukte entstand. Dies war der Anlaß für die im vorigen Abschnitt beschriebene Synthese des beständigeren Phenoxyls 2 aus dem Phenol I durch Einführung von tert.-Butylgruppen in die drei 4'-Stellungen.

Um eindeutige Reaktionsbedingungen zu bekommen, habe ich dann nicht mehr Tetralin, sondern 1,2- bzw. 1,4-Dihydronaphthalin zu dehydrieren versucht, wobei ich das beständigere Phenoxyl 2 verwendet habe.

1. Reaktion von 2 mit 1,2- und mit 1,4-Dihydronaphthalin

Schüttelt man eine CH_2Cl_2 -Lösung der Dihydronaphthaline bei Raumtemperatur, so binden sie jeweils die äquivalente Menge des Phenoxyls 2. 1,4-Dihydronaphthalin reagiert hierbei etwa doppelt so schnell wie sein Isomeres, das 1,2-Dihydronaphthalin. Bei der Aufarbeitung konnte ich auch hier nicht die erwarteten Zwischenverbindungen, sondern nur Phenol 1 neben Naphthalin isolieren.

Schema 9



Die Zweiphasendehydrierung ließ sich hier ebensowenig wie beim Tetralin anwenden, da der "Katalysator" 2 in irreversibler Weise mit den Dihydronaphthalinen reagiert und verbraucht wird. Als ich jedoch das bei dieser Reaktion gebundene Phenoxyl 2 nach und nach zusetzte, ohne daß am Schluß noch überschüssiges Phenol 1 bzw. Phenoxyl 2 vorhanden war, gelang es mir durch vorsichtiges Aufarbeiten unter Vermeidung jeder Spur Säure und längerer Einwirkung von Alkoholen und Wasser die lange gesuchte Zwischenverbindung zu isolieren. Dabei stellte sich heraus, daß aus den beiden Dihydronaphthalinen die gleiche Additionsverbindung entsteht, AX und BX im obigen Schema 9 also identisch sind. Sie schmilzt bei $169-170^\circ\text{C}$, wobei sie sich unter Bildung feiner, bei $270-272^\circ\text{C}$ schmelzender Nadeln zersetzt, zerfällt also beim Schmelzen in Naphthalin, das heraussublimiert, und das Phenol 1. In Lösung wird sie leicht in Naphthalin und 1 gespalten; hierzu genügen Spuren von Säuren, auch Alkohole oder Phenole. Daß ich sie nicht bei der stöchiometrischen Arbeitsweise isolieren konnte, liegt daran, daß bei der Aufarbeitung zur Abtrennung des entstehenden Phenols schon Spaltung ein-

trat. Auch ist wegen der geringen Löslichkeit des Phenols 1 in Alkalihydroxid dieses nicht durch Ausschütteln mit Laugen zu entfernen ⁴⁹⁾.

Wenn sich auch aus den stöchiometrischen Ansätzen die Additionsverbindung aus den oben genannten Gründen nicht unmittelbar isolieren ließ, so konnte doch deren Bildung durch Titration nachgewiesen werden. Man oxidiert hierzu den vom Radikal entfärbten Ansatz rasch wieder mit alkalischer Hexacyanoferrat-III-Lösung auf und titriert nach Abtrennung der Oxidationslösung sofort den Radikalgehalt mit eingestellter Hydrochinonlösung. Auf diese Weise läßt sich nur etwa die Hälfte des eingesetzten Phenoxy's erneut nachweisen.

Die Elementaranalyse wie auch das Massenspektrum, bei dem allerdings nur die beiden Zerfallsprodukte Naphthalin und 1 gefunden wurden, zeigen, daß es sich um ein Additionsprodukt von 2 an Dihydronaphthalin handelt; die intensive Phenylätherbande im IR-Spektrum bei $1200-1230\text{ cm}^{-1}$ beweist, daß es sich um einen Äther handelt (Abb. 13).

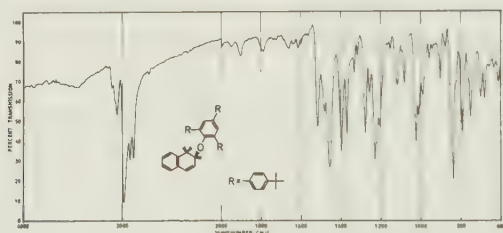


Abb. 13: IR-Spektrum von 2-[2',4',6'-Tris-(4'-t-butylphenyl)-phenoxy]-1,2-dihydronaphthalin 18 (KBr).

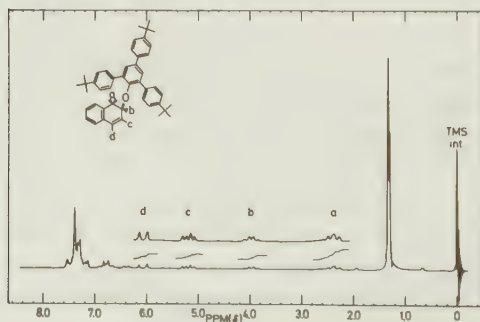


Abb. 14: NMR-Spektrum von 2-[2',4',6'-Tris-(4'-t-butylphenyl)-phenoxy]-1,2-dihydronaphthalin 18 in CCl_4 .

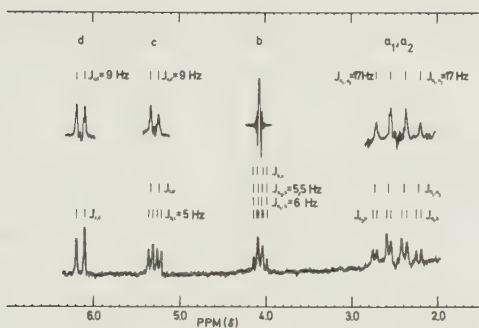
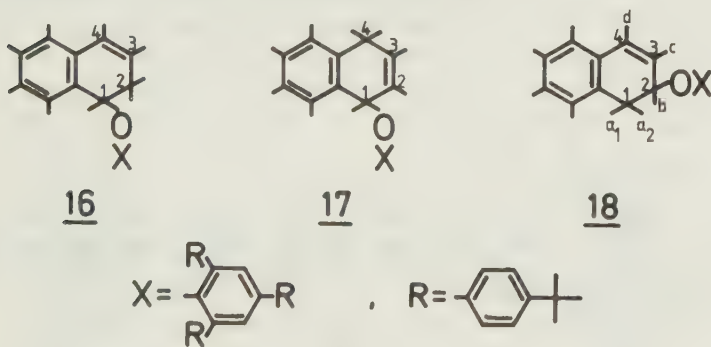


Abb. 15: Ausschnitt aus dem 100 MHz- ^1H NMR-Spektrum des 2-[2',4',6'-Tris-(4'-t-butylphenyl)-phenoxy]-1,2-dihydronaphthalins 18 in CCl_4 .

Die Auswertung des 100 MHz- ^1H NMR-Spektrums (Abb. 15) ermöglichte eine klare Entscheidung für die Formel 18 zwischen den drei möglichen Strukturformeln:

Schema 10



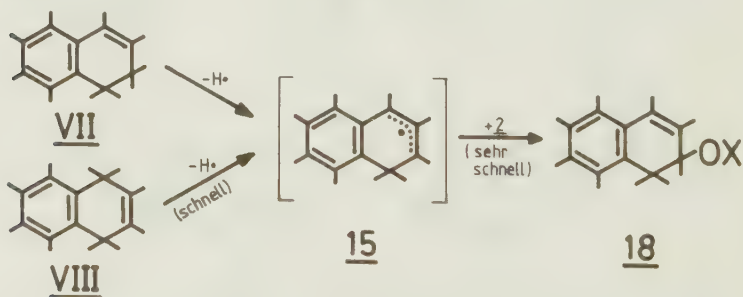
Dieses sei hier im einzelnen erläutert:

Allein für die Strukturformel 18 ist die Beobachtung zu erklären (siehe Abb. 15), daß sich bei der Entkopplung des Protons, dessen Resonanzsignal bei $\delta = 4,0$ ppm liegt und das dem Proton zuzuordnen ist, das sich am gleichen C-Atom befindet wie die Ätherbrücke, sowohl das Signal der Methylengruppe ($\delta = 2,40$ ppm, Protonen a_1 und a_2) als auch das Signal des olefinischen Protons bei $\delta = 5,20$ ppm - Proton c - ändert. Das in erster Näherung als ABX-System deutbare Signal der beiden Methylenprotonen geht dabei in

ein AB-System (geminale Kopplung $J_{1,2} = 17$ Hz) über, das doppelte Dublett des olefinischen Protons c wird zum einfachen Dublett ($J_{cd} = 9$ Hz). Struktur 16 scheidet aus, da sich bei der Entkopplung nur das Signal der Methylengruppe ändern dürfte. Struktur 17 erübrigt sich, da sich hier keine Auswirkung auf das Signal der Methylengruppe (an C_4) bemerkbar machen dürfte. Außerdem gibt es für Struktur 17 keine Deutung für ein einfaches Dublett für eines der beiden olefinischen Protonen (Signal bei $\delta = 6,10$ ppm, Abb. 14 und 15).

Mit diesem Befund ist zugleich ein Einblick in den Reaktionsmechanismus der Dehydrierung der Dihydronaphthaline mit dem Radikal 2 gewonnen. Nimmt man an, daß im ersten Schritt ein H-Atom in α -Stellung zu der Doppelbindung im hydroaromatischen Ring abstrahiert wird, so würde aus beiden Dihydronaphthalinen das gleiche Allylradikal 15 entstehen. Es ist einleuchtend, daß VIII, das nur eine CH_2 -Gruppe in α -Stellung zur Doppelbindung besitzt, langsamer reagiert als VII, das zweimal eine CH_2 -Gruppe in α -Stellung zur Doppelbindung hat, die zudem noch durch den Phenylrest als benzyllische CH_2 -Gruppen aktiviert sind.

Schema 11



Der zweite Schritt würde dann in einer Addition des Phenoxyls 2 an das Allylradikal zu 18 bestehen. Wahrscheinlicher ist hier die Addition an C_3 als an C_1 , da dieser Äther wegen der zum Phenylring konjugierten Doppelbindung die thermodynamisch stabilere Verbindung darstellt.

Die Addition muß so schnell verlaufen, daß sie einer weiteren H-Abstraktion von 15 zum Olefin zuvorkommt und auch

einen ESR-spektroskopischen Nachweis des Radikals 15 in einer Durchflußzelle, in der die Reaktanden unmittelbar während der Messung zusammengegeben werden, nicht ermöglicht.

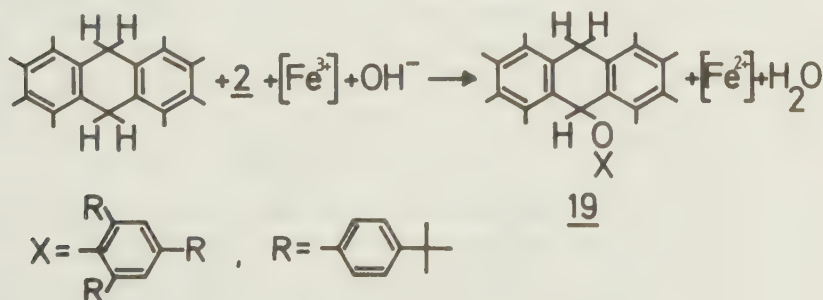
Versuche, den im Primärschritt gebildeten Äther schon während der Dehydrierung durch Erhöhung der Temperatur unter Bildung des Phenols 1 und Naphthalin zu zersetzen, um auf diese Weise doch noch das mit einer geringen Menge an 1 bzw. 2 auskommende Zweiphasenverfahren anwenden zu können, scheiterten daran, daß sich hierbei bereits das Phenoxyl 2 zersetzt und weitgehend der Reaktion entzieht. Auch Belichtung während der Reaktion führte nicht zu dem gewünschten Erfolg.

2. Reaktion von 2 mit 9,10-Dihydroanthracen

Die nächste Untersuchung sollte zeigen, ob lediglich die Dihydronaphthaline unter Ätherbildung reagieren oder ob sich allgemein partiell hydrierte aromatische Verbindungen mit 2 unter den Bedingungen des Zweiphasen-Oxidationsprozesses zu Phenyläthern umsetzen lassen.

Nicht unerwartet läßt sich auch bei der Einwirkung von 2 auf 9,10-Dihydroanthracen ein Phenyläther, das 9-[2',4',6'-Tris-(4'-t-butylphenyl)-phenoxy]-9,10-dihydroanthracen 19 isolieren.

Schema 12



Im IR-Spektrum (Abb. 17) von 19 ist wieder deutlich die intensive Phenylätherbande bei 1200 cm^{-1} zu erkennen. Da aus dem mit einer Spur Trifluoressigsäure zersetzten Äther im NMR-Rohr wieder das 1:1-Verhältnis von Anthracen und

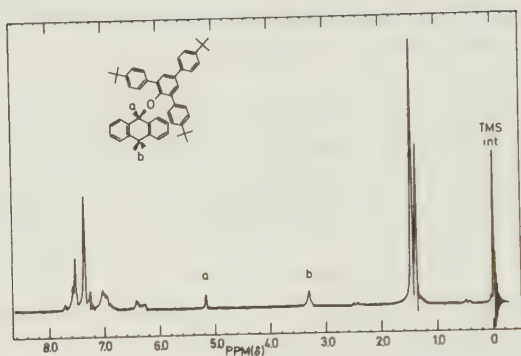


Abb. 16: NMR-Spektrum von 9-[2',4',6'-Tris-(4'-t-butyl-phenyl)-phenoxy]-9,10-dihydroanthracen 19 in CCl_4 .

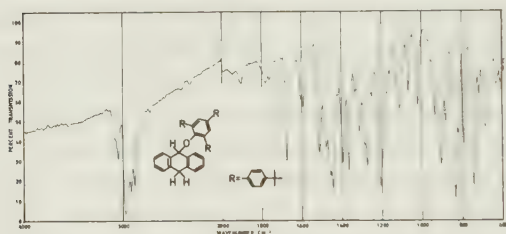


Abb. 17: IR-Spektrum der Verbindung 19 (KBr).

Phenol 1 hervorging und auch die Analyse befriedigende Werte ergab, konnte es sich nur um den Phenoläther mit der Struktur 19 handeln. Auch das NMR-Spektrum (Abb. 16), das das Singulett des einzelnen Protons an C_9 ($\delta = 5,20$ ppm) und das Singulett der Methylenprotonen an C_{10} ($\delta = 3,30$ ppm) erkennen läßt, steht mit der Strukturformel 19 im Einklang.

Diese neue Verbindung ist ähnlich instabil wie der Äther 18. Sie ist empfindlich gegen Wärme, Licht, Alkohole, Phenole und Spuren von Säuren, wobei Zerfall in den aromatischen Kohlenwasserstoff und Phenol 1 registriert wird. Das Massenspektrum von 19 läßt nur diese beiden Zerfallsprodukte erkennen ($m/e = 178$ und $m/e = 491$).

Zu bemerken ist noch, daß das 9,10-Dihydroanthracen mit 2 rascher reagiert als das 1,2-Dihydronaphthalin, jedoch

langsamer als das 1,4-Dihydronaphthalin. Es wurde also die gleiche Reaktivitätsreihe beobachtet wie bei der Umsetzung der Hydroaromaten mit DDQ ^{48b}).

3. Reaktion von 2 mit Fluoren

Wenn nicht die Aromatisierung die Triebkraft für die Reaktion der Hydroaromaten mit 2 darstellt, sondern die Phenylätherbildung, so sollten sich auch benzyllische Verbindungen wie Fluoren mit dem Phenoxy 2 zu einem Phenyläther umsetzen lassen. Eine solche Ätherbildung zwischen Fluoren und 2,4,6-Triphenylphenoxy II wurde schon von Sell beschrieben ³³). Nach dem Zweiphasenverfahren läßt sich das - im Gegensatz zu den in den vorangegangenen Abschnitten beschriebenen Äthern - recht stabile 9-[2',4',6'-Tris-(4'-t-butylphenyl)-phenoxy]-fluoren 20 herstellen.

Schema 13

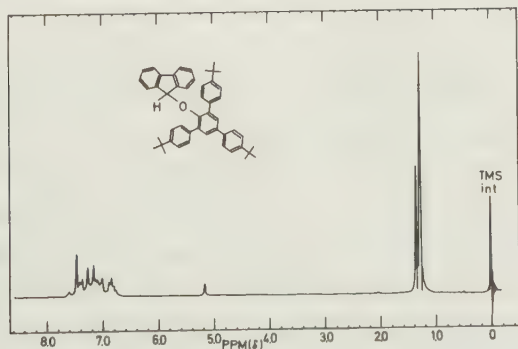
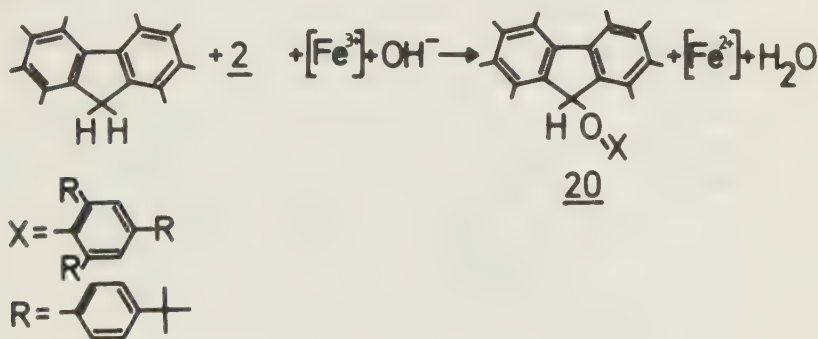


Abb. 18: NMR-Spektrum des 9-[2',4',6'-Tris-(4'-t-butylphenyl)-phenoxy]-fluorens 20 in CCl_4 .

Im NMR-Spektrum von 20 (Abb. 18) ist deutlich das Resonanzsignal des Protons an C₉ bei $\delta = 5,20$ ppm zu erkennen. Die Aufspaltung des Signales für die tert.-Butylgruppen rührt offenbar daher, daß sich eine dieser Gruppen eines Phenylrestes in 2'-Stellung am Rande eines der aromatischen Ringe des Fluorenylrestes befindet, wodurch eine Tieffeld-Verschiebung des Signales verursacht wird.

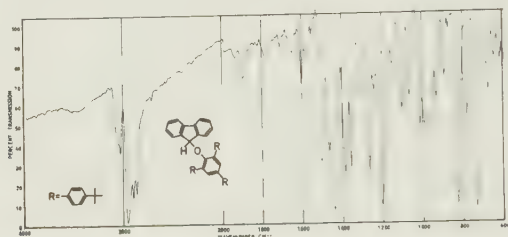


Abb. 19: IR-Spektrum der Verbindung 20 (KBr).

Das IR-Spektrum von 20 (Abb. 19) zeigt wieder die intensive und breite Phenyläther-Valenzschwingungsbande bei 1200 cm^{-1} . Auch ist bei diesem stabilen Äther erstmals der Molpeak ($m/e = 654$) im Massenspektrum (Abb. 20) nachweisbar.

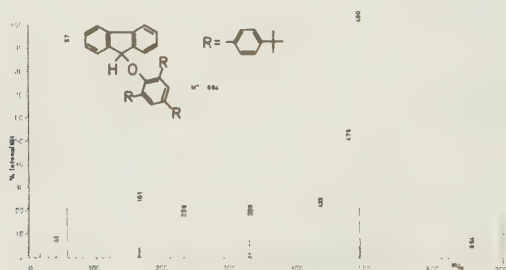


Abb. 20: Massenspektrum von 9-[2',4',6'-Tris-(4'-t-butylphenyl)-phenoxy]-fluoren 20 (70 eV, 180 °C).

Die Verbindung 20 läßt sich ohne Zersetzung belichten, aus Eisessig umkristallisieren, an Kieselgel chromatographieren und weist einen Schmelzpunkt ohne Zersetzung auf. Dies ist verständlich, da sich 20 nicht zu einer aromatischen Verbindung und dem Phenol 1 stabilisieren kann.

Interessant ist die Methode zur Darstellung dieses Äthers. In der Literatur sind nur sehr wenige 9-Fluorenäther bekannt, die über die 9-Halogenfluorene in Gegenwart von Alkoholen oder Phenolen entweder nach Wittig mit Silbersalzen ⁵⁰⁾ oder nach Cast mit Alkoholat ⁵¹⁾ hergestellt worden sind.

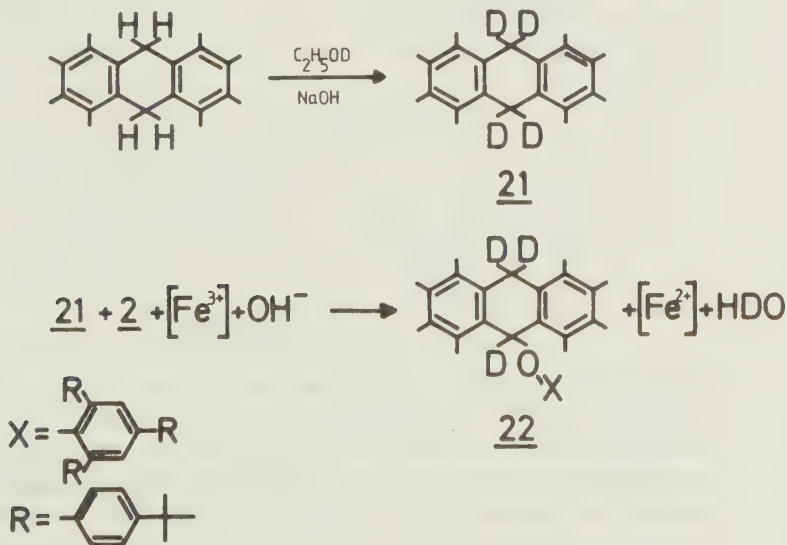
4. Umsetzung von 2 mit isotoopenmarkierten Verbindungen

Mit Hilfe isotoopenmarkierter Verbindungen wurde versucht, einen weiteren Einblick in den Mechanismus der Dehydrierungsreaktionen mit 2 zu gewinnen. Dazu wurden das 9,9,10,10-Tetradeuteroanthracen und das 9,9-Dideutero-
fluoren synthetisiert und der Reaktion mit 2 unterworfen.

4.1. Reaktion von 2 mit 9,9,10,10-Tetradeuteroanthracen

Bei der Umsetzung von 2 mit dem mit Deuterium markierten Kohlenwasserstoff 21 (Schema 14) im Zweiphasensystem trat ein deutlicher primärer, kinetischer Isotopie-Effekt auf.

Schema 14



Die Entfärbung des Ansatzes, d.h. der Verbrauch des Radikals 2, dauerte etwa 6 bis 8 mal so lange als bei der nicht

markierten Verbindung. Beim vorsichtigen Aufarbeiten erhielt ich den empfindlichen, deuteriumhaltigen Phenyläther 22, dessen NMR-Spektrum (Abb. 21) sich von dem des unmarkierten Analogons (Abb. 16) nur durch das Fehlen der Signale der Protonen an C₉ und C₁₀ unterscheidet.

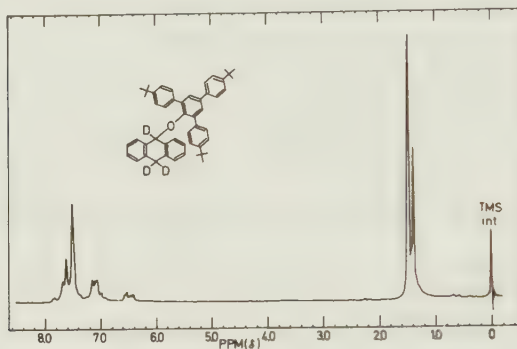


Abb. 21: NMR-Spektrum von 9-[2',4',6'-Tris-(4'-t-butylphenyl)-phenoxy]-9,10,10-trideuteroanthracen 22 in CCl₄.

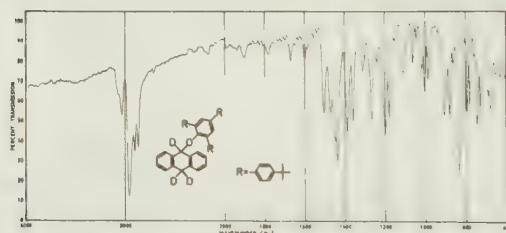


Abb. 22: IR-Spektrum von Verbindung 22 (KBr).

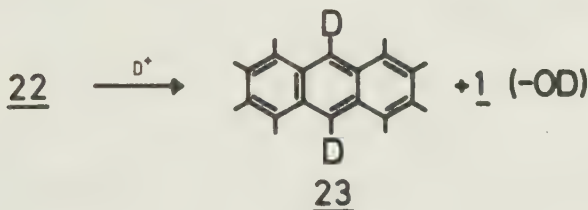
Das IR-Spektrum von Verbindung 22 (Abb. 22) weist gegenüber demjenigen der Verbindung 19 (Abb. 17) folgende Unterschiede auf:

- 1.) Neu hinzu kommen die nicht sehr charakteristischen C-D-Valenzschwingungsbanden bei 2200 und 2300 cm⁻¹.

2.) Die Phenylätherbande bei 1200 cm^{-1} (Abb. 17) ist bei 22 nur noch schwach ausgebildet.

Im Massenspektrum von 22 treten wie erwartet nur die Kationen der Bruchstücke - ($m/e = 491$) von 1 und ($m/e = 180$) von 9,10-Dideuteroanthracen 23 - auf. 9,10-Dideuteroanthracen 23 läßt sich aus 22 durch Ansäuern einer CCl_4 -Lösung mit einer Spur Deuterotrifluoressigsäure direkt ausfällen und absaugen.

Schema 15



Der Deuterierungsgrad von 23 liegt hierbei nach massenspektroskopischer Bestimmung über 95 %. Dieses ist ein bequemes Verfahren, um 9,10-Dideuteroanthracen von großer Reinheit herstellen zu können. Es ist dem in der Literatur bekannten sowohl an Einfachheit der Herstellung als auch an gezielter Deuterierung (Lit.: max. 80 % D) überlegen ⁵²⁾. Mit der neuerdings bekannt gewordenen Methode zur raschen Deuterierung von Aromaten mittels Alkylaluminiumdichloriden, HCl -Gas und C_6D_6 als Deuteriumspender kann keine gezielte Markierung erreicht werden ⁵³⁾.

1.2. Reaktion von 2 mit 9,9-Dideuterofluoren

Auch bei der Umsetzung von 2 mit 9,9-bisdeuteriertem Fluoren läßt sich ein Isotopie-Effekt der Größenordnung $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 6-8$ beobachten. Der entstehende Äther 24 ist im Gegensatz zu 22 sehr stabil und läßt sich chromatographisch reinigen und umkristallisieren.

Schema 16

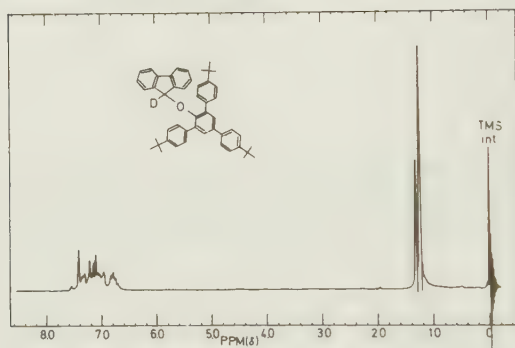
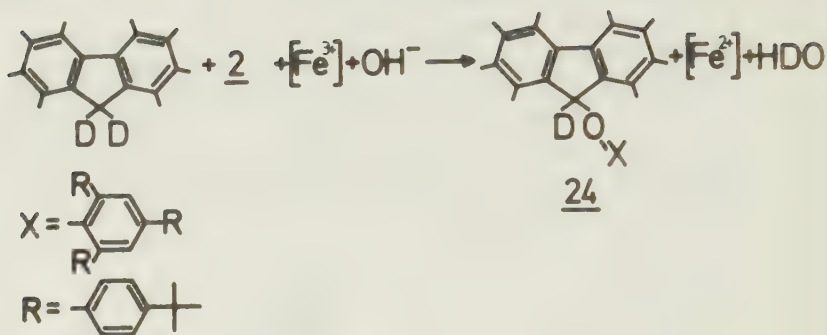


Abb. 23: NMR-Spektrum von 9-Deutero-9-[2',4',6'-tris-(4'-t-butylphenyl)-phenoxy]-fluoren 24 in CCl_4 .

Das NMR-Spektrum von 24 (Abb. 23) unterscheidet sich von dem der unmarkierten Verbindung 20 nur durch das Fehlen des Signales für das Proton an C_9 bei $\delta = 5,20$ ppm (Abb. 18).

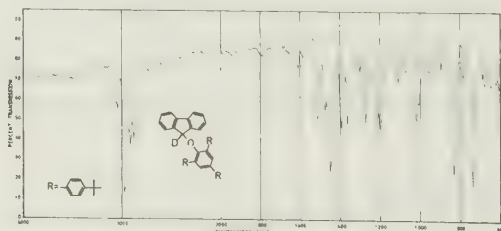


Abb. 24: IR-Spektrum der Verbindung 24 (KBr).

Im IR-Spektrum der Verbindung 24 (Abb. 24) ist die -C-D-Valenzschwingungsbande nur undeutlich ausgeprägt (2180 cm^{-1}) und auch die Phenylätherbande bei 1200 cm^{-1} tritt wie bei Verbindung 22 nur schwach in Erscheinung.

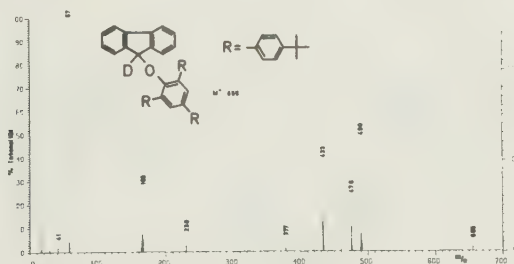


Abb. 25: Massenspektrum von Verbindung 24 (70 eV, 180°C).

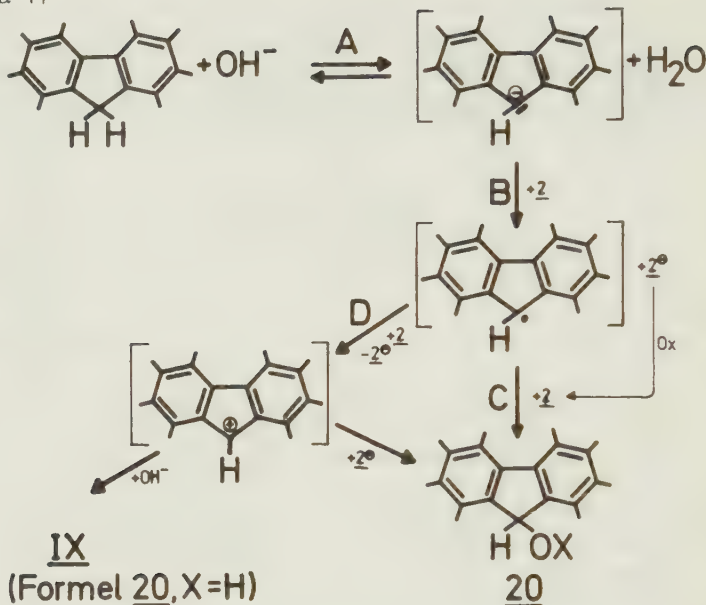
Das Massenspektrum (Abb. 25) weist jedoch eindeutig auf die Existenz der Verbindung 24 hin ($m/e = 655$) (vergl. mit Abb. 20).

4.3. Diskussion des beobachteten Isotopie-Effektes

Der bei der Reaktion des Phenoxyls 2 an mit Deuterium markierten Verbindungen festgestellte, relativ große kinetische Isotopie-Effekt zwingt zu dem Schluß, daß im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Dehydrierungsreaktion mit 2 eine C-H- bzw. C-D-Bindung gespalten wird. Dies geht eindeutig aus Vergleichen mit Veröffentlichungen über ähnliche beobachtete Deuterium-Isotopie-Effekte hervor, wobei auf die Übersichtsartikel von Wiberg ⁵⁴⁾, Zollinger ⁵⁵⁾ und Krumbiegel ⁵⁶⁾ hingewiesen sei. Der gefundene Isotopie-Effekt $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 6-8$ läßt jedoch noch offen, ob im Primärschritt ein H-Atom oder ein H-Ion abstrahiert wird. Am Beispiel des Fluorens sollen drei Möglichkeiten, zwei ionische und ein radikalischer Mechanismus erörtert werden:

Nach Mechanismus 1 (Schema 17) sollte die Reaktionsgeschwindigkeit von der Basenkonzentration und -stärke abhängig sein. Da jedoch eine Variation der OH-Ionen-Konzentration als auch der verwendeten Base selbst keine Änderung in der Reaktionsgeschwindigkeit ergab, schei-

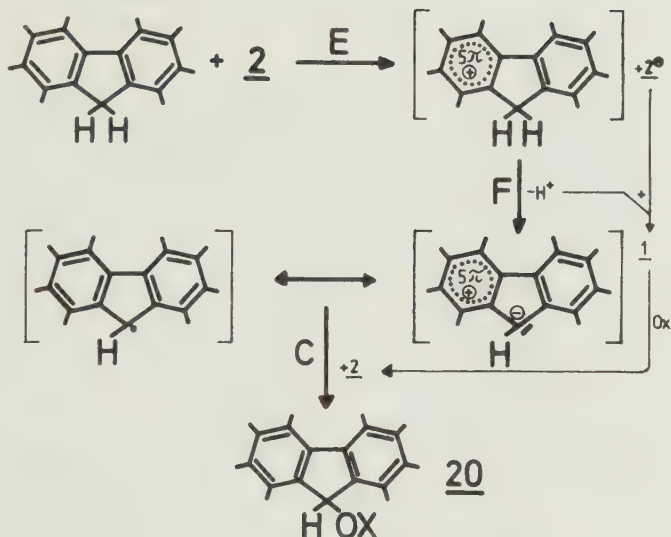
Schema 17



det dieser Mechanismus aus, zumal die Ätherbildung auch ohne Basenzusatz (bei der stöchiometrischen Umsetzung) beobachtet wurde. Weiterhin kann an dieser Stelle schon eine Aussage über den Mechanismus der Ätherbildung aus dem intermediär zu formulierenden Fluorenylradikal gemacht werden. Mit großer Wahrscheinlichkeit muß hierbei auf eine radikalische Kopplung mit 2 (Schritt C) geschlossen werden, da bei einer Reaktion über die Stufe des Fluorenylkations (Schritt D) in Anwesenheit von Hydroxylionen auch die - nicht beobachtete - Bildung von 9-Fluorenol (IX) eintreten sollte.

Eine weitere Reaktionsmöglichkeit könnte in einer primären Abstraktion eines Elektrons aus dem π -System des Aromaten durch das Radikal 2 bestehen (Schema 18). Auch hier stellt der Angriff einer Base, nämlich das aus 2 entstehende Phenolat, den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt (F) der Reaktion dar. Eine zusätzlich vorhandene, weitere Base (Alkalihydroxid) sollte jedoch in diesem Falle sowohl durch eine Konkurrenzreaktion neben dem Phenolat, als auch durch die dadurch bedingte Erhöhung der

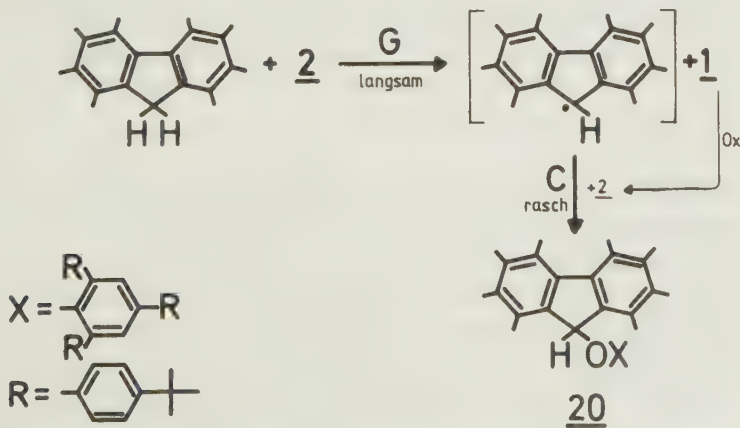
Schema 18



Phenolat-Konzentration für eine Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit sorgen. Dies konnte nicht beobachtet werden.

Am einleuchtendsten erscheint daher der folgende, radikalisch verlaufende Mechanismus:

Schema 19



Hier stellt die Abstraktion eines H-Atoms (Schritt G) den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion dar,

auf den die sehr schnell verlaufende Kopplung des entstehenden Radikals mit einem weiteren Phenoxyradikal 2 zum Phenyläther folgt.

Auch bei den Dehydrierungsreaktionen mit DDQ werden sowohl heterolytische ³⁷⁾ als auch homolytische ⁵⁷⁾ und sogar gemischte Mechanismen ⁵⁸⁾ diskutiert. Dabei beobachtete kinetische Isotopie-Effekte ließen jedoch den Schluß offen, ob die Abspaltung von Wasserstoff als Proton, als Hydridion oder als Atom erfolgt ^{23,54)}. Haber ⁵⁹⁾ und Müller ⁶⁰⁾ sehen im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt eine H-Atom-Abstraktion, Kenner ⁶¹⁾ eine Elektronenübertragung mit anschließender Protonenübertragung, während Braude ³⁷⁾, Dimroth ⁶²⁾ und Pedersen ⁶³⁾ eine ionische H-Übertragung diskutieren.

Aus alledem ist eine eindeutige Interpretation des Mechanismus der Dehydrierung mit dem Phenoxy 2 nicht möglich. Die Größe des beobachteten Isotopie-Effektes läßt jedoch außer dem sicheren Schluß, daß es sich bei der C-H-Bindungsspaltung um den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Dehydrierung handelt, auch die Aussage zu, daß der Übergangszustand bei der H-Abstraktion von sehr hoher Symmetrie sein muß. Damit wird angedeutet, daß der zu abstrahierende Wasserstoff im Übergangszustand praktisch symmetrisch zwischen dem C-Atom der zu dehydrierenden Verbindung und dem O-Atom des Phenoxy 2 zentriert ist. Dies läßt mit großer Wahrscheinlichkeit auf einen radikalischen Verlauf der Reaktion, d.h. die H-Atom-Übertragung (Schema 19), schließen ^{54,56)}.

5. Umsetzung von 2 mit 1,2-substituierten Hydrazinen

Für die Oxidation von 1,2-substituierten Hydrazinen zu den entsprechenden Diazenen - der gebräuchlichste Weg zur Darstellung dieser Verbindungsklasse - sind in der Literatur zahllose Verfahren entwickelt worden. Eine ausführliche Zusammenfassung darüber findet sich in der Biographie von Newbold ⁶⁴⁾ und in dem Übersichtsartikel von Aylward ⁸⁾.

Das Ziel dieser Arbeit war nicht, neue Diazene zu synthetisieren, sondern zu untersuchen, ob sich das Zweiphasen-Dehydrierungsverfahren mit dem 2,4,6-Tris-(4'-t-butylphenyl)-phenoxy 2 als Katalysator diesbezüglich anwenden läßt.

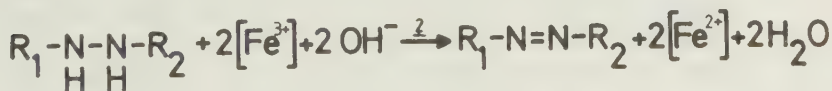
Anstoß für die Dehydrierungen von Hydrazinen mit dem Phenoxyl war die schon von Sell ³³⁾ durchgeführte Oxidation von 1,2-Diphenylhydrazin (Hydrazobenzol) zu 1,2-Diphenyldiazonen (Azobenzol).

Nachdem qualitativ untersucht worden war, daß sich alle in dieser Arbeit eingesetzten Hydrazine durch 2 dehydrieren ließen, wurden diese dem neuen Oxidationsverfahren unterzogen. Dabei stellte sich bereits zu Beginn der Arbeit heraus, daß nicht alle Hydrazine nach der katalytischen Methode im gewünschten Sinne dehydriert werden. Ein Teil der Ausgangsverbindungen entzog sich der Überführung in die Diazene durch bessere Löslichkeit in der wäßrig-alkalischen Phase. Diese Hydrazine konnten schließlich aber durch stöchiometrische Umsetzung mit 2 in die Diazene überführt werden. Ein anderer Teil der untersuchten Hydrazine reagierte mit 2 nicht zu den entsprechenden Diazonen, sondern zu unerwarteten Folgeprodukten.

.1. Hydrazine, die sich mit katalytischen Mengen an 2 dehydrieren lassen

Das Verfahren ist das gleiche, wie es schon in Abschnitt 1. erläutert worden ist:

Schema 2o



Die Hydrazine wurden dazu gewöhnlich in mMol-Ansätzen in äthanolfreiem Dichlormethan, das sich als das geeignetste Lösungsmittel erwies (siehe 2.2.), gelöst, mit 2 mMol-% 1 bzw. 2 (bzw. mit 1 mMol-% 3) - bezogen auf eingesetztes Hydrazin - versetzt und mit alkalischer Hexacyanoferrat-III-Lösung überschichtet. Nach dem Verschuß des Gefäßes wurde dann auf einer Schüttelmaschine so lange durchgemischt, bis sich das Ende der Reaktion durch das Auftreten der violetten Radikalfarbe unter Bildung einer Mischfarbe mit dem Diazen zu erkennen gab.

Folgende Diazene konnten nach dem katalytischen Verfahren aus den entsprechenden Hydrazinen hergestellt werden:

Tabelle 3

Verbindung Schema 2o	R ₁	R ₂	Fp. °C (aus)	Ausbeute %
<u>XI</u> 65)	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	69 (Al)	96
<u>XII</u> x)	C ₆ H ₅	C(C ₆ H ₅) ₃	116-117 (Al)	86
<u>XIII</u> y)	COC ₆ H ₅	C ₆ H ₅	30 (Al)	95
<u>25</u>	C ₆ H ₃ (NO ₂) ₂ -(2,4)	C(C ₆ H ₅) ₃	139-140 (Al)	63

x) : Lit. 66-69)

y) : Lit. 71,94,95)

5.1.1. Reaktion von 2 mit 1,2-Diphenylhydrazin

Bei der Umsetzung mit 1,2-Diphenylhydrazin genügte bereits ein Mol-% 3 (bezogen auf das Hydrazin), um die Reaktion innerhalb weniger Minuten quantitativ abzuschließen. Das nach dem Umkristallisieren in 96%iger Ausbeute erhaltene 1,2-Diphenyldiazen (XI) stand in Übereinstimmung mit der in der Literatur bekannten Verbindung ⁶⁵⁾.

5.1.2. Reaktion von 2 mit 1-Phenyl-2-(triphenylmethyl)-hydrazin

Auch dieses Hydrazin läßt sich mit 1 Mol-% 3 innerhalb weniger Minuten in das in der Literatur bekannte Diazen (XII) überführen ⁶⁶⁻⁶⁹⁾. Keine dieser Methoden erreichte jedoch die hier erzielte Ausbeute von 86% an reinem Diazen. Daß diese Ausbeute nicht noch höher liegt, beruht darauf, daß dieses Diazen sehr leicht unter Stickstoffabspaltung in Tetraphenylmethan zerfällt ^{68,69)}. Dieser radikalische Zerfall wird in der Literatur ausführlich beschrieben ^{19,70)}.

5.1.3. Reaktion von 2 mit 1-Benzoyl-2-phenylhydrazin

Nach dem Zweiphasenverfahren wird dieses Hydrazin in wenigen Sekunden in das bekannte, äußerst leicht zersetzliche 1-Benzoyl-2-phenyldiazen (XIII) umgewandelt ^{71,72)}. Das Produkt ließ sich nur chromatographisch ohne nennenswerte Verluste reinigen, trotzdem lag die Ausbeute mit max. 95% weit über der bislang erzielten.

1.4. Reaktion von 2 mit 1-(2',4'-Dinitrophenyl)-2-(triphenylmethyl)-hydrazin

Ein mMol-Ansatz dieses Hydrazins wurde in fünf Minuten mit 63%iger Ausbeute in das in der Literatur noch nicht beschriebene, orangerote, kristalline Diazen 25 (Tabelle 3) überführt. 25 zersetzt sich in Säuren, bei längerer Einwirkung von Alkoholen und beim Erhitzen über den Schmelzpunkt unter momentaner Stickstoffentwicklung zu einem nicht identifizierbaren harzigen Produkt.

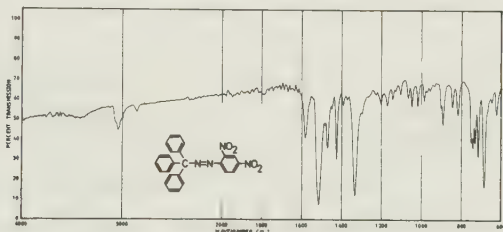


Abb. 26: IR-Spektrum von 1-(2',4'-Dinitrophenyl)-2-(triphenylmethyl)-diazen 25 (KBr).

Das IR-Spektrum von 25 (Abb. 26) zeigt die beiden für Nitroverbindungen charakteristischen Banden bei 1330 und 1530 cm^{-1} . Alle weiteren - bis auf das UV-Spektrum ($\lambda_{\text{max}} = 431 \text{ nm}$, $\epsilon = 500$) - wenig charakteristischen spektroskopischen Daten und die Analyse bestätigen sowohl die Summenformel als auch die Strukturformel von 25.

Das hier beschriebene Darstellungsverfahren für die genannten 1,2-substituierten Diazene ist wesentlich schonender und einfacher als die herkömmlichen Methoden, zumal es die Diazene mit hoher Ausbeute und mit großer Reinheit liefert.

2. Hydrazine, die sich nur mit stöchiometrischen Mengen an Phenoxyl 2 dehydrieren lassen

Infolge des elektronenziehenden Effektes von Substituenten wie des Acetyl-, zweier Benzoyl- oder eines Benzoyl- und eines 2,4-Dinitrophenylrestes werden die Hydrazin-Wasserstoffatome so stark sauer, daß die Löslichkeit der Ver-

bindungen in wässrigen Alkalilaugen größer wird als in organischen, mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmitteln. Aus diesem Grunde konnten die folgenden Hydrazine nur mit der stöchiometrischen Menge an Phenoxyl 2 nach Schema 21 zu den entsprechenden Diazenen (Tabelle 4) umgesetzt werden.

Schema 21



Tabelle 4

Verbindung Schema 21	R ₃	R ₄	Fp. °C (aus)	Ausbeute %
<u>XIV</u> ⁷¹⁾	COC ₆ H ₅	COC ₆ H ₅	119 (Ä)	76
<u>26</u>	COCH ₃	C ₆ H ₅	Fl. (Zers.)	91
<u>27</u>	COCH ₃	C ₆ H ₃ (NO ₂) ₂ -(2,4)	Fl. (Zers.)	84
<u>28</u>	COC ₆ H ₅	C ₆ H ₃ (NO ₂) ₂ -(2,4)	121 (CCl ₄)	87

Die Schwierigkeit bei der Isolierung der Diazene lag darin, diese ohne Zersetzung von dem bei der Reaktion entstehenden Phenol 1 abzutrennen. Dies gelang in allen Fällen durch Chromatographie an Kieselgel mit äthanolfreiem Dichlormethan (siehe experimenteller Teil).

5.2.1. Reaktion von 2 mit 1,2-Dibenzoylhydrazin

Das Hydrazin war eine der ersten Verbindungen, die im Verlaufe dieser Arbeit mit dem Phenoxyl 2 umgesetzt wurde. Die bereits im Jahre 1900 von Stollé ⁷³⁾ erstmals beschriebene und von Mohr ⁷⁴⁾ charakterisierte, inzwischen nach anderen Verfahren von Campbell ⁷⁵⁾ mit nitrosen Gasen und Bock ⁷¹⁾ mit N-Bromsuccinimid bis zu einer Ausbeute von 69% gesteigerte Darstellung des Diazens (XIV) konnte ich auf 76% Ausbeute erhöhen. Hierbei ist das Aufarbeitungsverfahren bei der Isolierung dieses Diazens nicht optimiert worden. Bei der Wahl einer etwas längeren Säule zum Chromatographieren kann die Zwischenbehandlung mit Petroläther ausgelassen werden. Außerdem wurde zuerst noch mit

äthanolhaltigem Dichlormethan gearbeitet; es zeigte sich aber bei den folgenden Versuchen, daß Alkohole diese Diazene zersetzen, sodaß man mit alkoholfreiem CH_2Cl_2 eine bessere Ausbeute erhalten wird.

5.2.2. Reaktion von 2 mit 1-Acetyl-2-phenylhydrazin

Das bei der Oxidation des Hydrazins mit einem Äquivalent 3 entstehende, äußerst instabile (Haltbarkeitsdauer bei Raumtemperatur ca. 10 Minuten) Diazen 26, das nur als rotes Öl isoliert werden konnte, ist in der Literatur schon beschrieben ^{71,72}). Da sich diese Angaben jedoch lediglich auf die C=O-Schwingungsbande im IR-Spektrum und die UV-Daten beschränken - ohne daß ich Hinweise über Darstellungsmethode, Isolierung, Ausbeute und Analysendaten finden konnte -, werden diese Daten in der vorliegenden Arbeit angegeben (siehe experimenteller Teil).

Abbildung 27 zeigt das in CCl_4 aufgenommene NMR-Spektrum von 26 mit dem Singulett der Acetyl- CH_3 -Gruppe bei $\delta = 2,40$ ppm und dem charakteristischen Multipllett für die fünf aromatischen Protonen zwischen $\delta = 7,5$ und $8,4$ ppm, das ein monosubstituiertes Benzolsystem anzeigt. Das Spektrum ist deutlich verschieden von dem des Acetophenons (Acetyl- CH_3 -Signal bei $\delta = 2,60$ ppm in CCl_4).

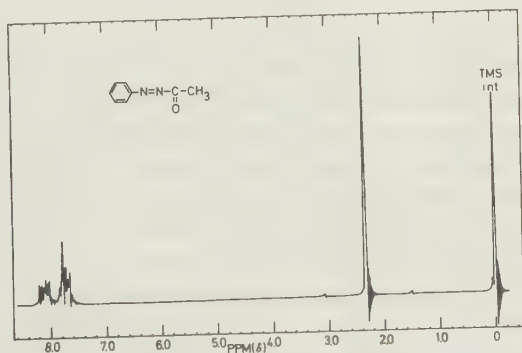


Abb. 27: NMR-Spektrum des 1-Acetyl-2-phenyldiazens 26 in CCl_4 .

Im IR-Spektrum (Abb. 28) ist deutlich die Carbonylschwingungsbande bei 1750 cm^{-1} (Lit.: 1742 cm^{-1} ^{71b}) zu sehen.

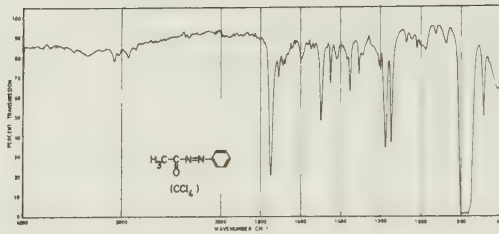


Abb. 28: IR-Spektrum des 1-Acetyl-2-phenyldiazens 26 (CCl_4).

Das hochaufgelöste Massenspektrum (Abb. 29) läßt neben dem Molpeak ($m/e = 148$) die Bruchstückkationen C_6H_5^+ ($m/e = 77$) und Acetyl^+ ($m/e = 43$) erkennen. Durch Umlagerung bildet sich das Benzoylkation ($m/e = 105$).

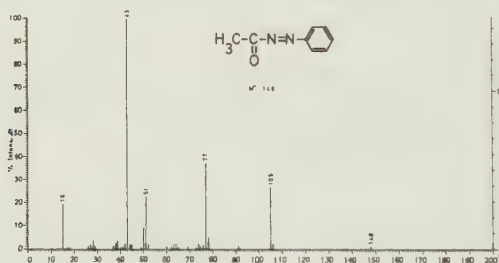


Abb. 29: Massenspektrum von 26 (70 eV, 20 °C).

5.2.3. Reaktion von 2 mit 1-Acetyl-2-(2',4'-dinitrophenyl)-hydrazin

Auch hier entsteht bei der Reaktion des Hydrazins mit 3 ein instabiles, rotes Diazen, das aufgrund spektroskopischer und analytischer Daten als das 1-Acetyl-2-(2',4'-dinitrophenyl)-diazen 27 charakterisiert werden konnte.

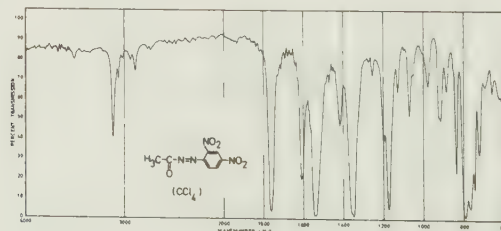


Abb. 30: IR-Spektrum von Verbindung 27 (CCl_4).

Im IR-Spektrum von Verbindung 27 (Abb. 30) sind sowohl die Carbonylbande bei 1760 cm^{-1} als auch die intensiven Banden, die von Schwingungen der Nitrogruppen herrühren (bei 1350 und 1550 cm^{-1}), zu erkennen.

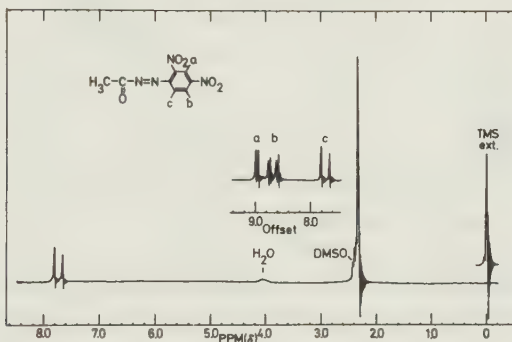


Abb. 31: NMR-Spektrum des 1-Acetyl-2-(2',4'-dinitrophenyl)-diazens 27 in d_6 -Dimethylsulfoxid.

Das NMR-Spektrum von 27 zeigt neben dem Singulett der Acetyl- CH_3 -Gruppe bei $\delta = 2,35$ ppm die Kopplung der drei Protonen des 2,4-Dinitrophenylrestes.

Diese spektroskopischen Daten und auch die befriedigenden Werte der Analyse bestätigen sowohl die Struktur- als auch die Summenformel von Verbindung 27.

5.2.4. Reaktion von 2 mit 1-Benzoyl-2-(2',4'-dinitrophenyl)-hydrazin

Im Gegensatz zu den zuvor beschriebenen Diazenen 26 und 27 ist das aus dem 1-Benzoyl-2-(2',4'-dinitrophenyl)-hydrazin isolierbare Diazen 28 relativ stabil und als herrlich braunviolett schimmernde, kristalline Verbindung unbegrenzt haltbar. Lediglich in Lösung und beim Erhitzen erleidet auch 28 allmähliche Zersetzung. Das wenig aussagende NMR-Spektrum und das IR-Spektrum von 28 sind in den Abbildungen 32 und 33 dargestellt.

Im IR-Spektrum sind wieder die Carbonylschwingungsbande bei 1730 cm^{-1} und die typischen Nitrobanden bei 1350 und 1550 cm^{-1} zu sehen.

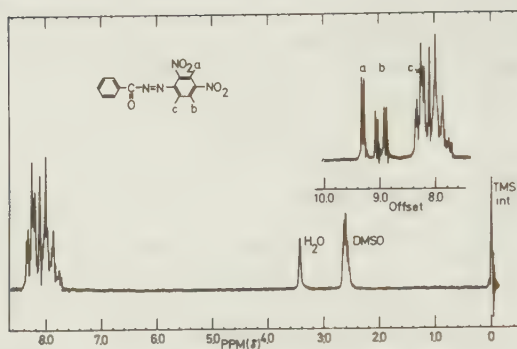


Abb. 32: NMR-Spektrum des 1-Benzoyl-2-(2',4'-dinitrophenyl)-diazens 28 in d₆-Dimethylsulfoxid.

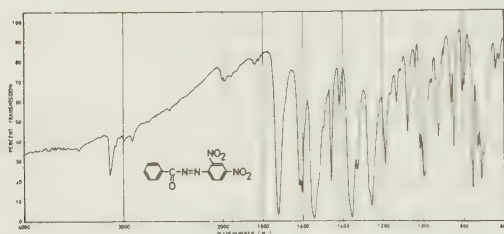


Abb. 33: IR-Spektrum von 28 (KBr).

28 kommt in zwei Kristallformen vor, einer aus groben Nadeln bestehenden braunviolett glänzenden und einer schwach orangegelb gefärbten, in feinen verfilzten Nadeln kristallisierenden Form, die beide aus CCl₄ je nach Abkühlgeschwindigkeit der orangeroten, heißen Lösungen erhältlich und auch ineinander überföhrbar sind. Es handelt sich dabei offensichtlich um die beiden cis-trans-Isomeren von 28. Eine Unterscheidung anhand UV-spektroskopischer Methoden gelang nicht, da bei Raumtemperatur in Lösung stets ein Gemisch aus beiden Formen vorzuliegen scheint.

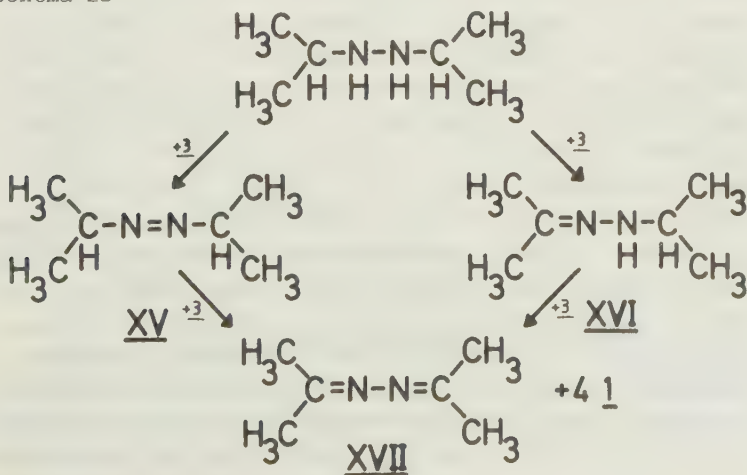
5.3. Hydrazine, die sich mit dem Phenoxyl 2 bzw. 3 nicht zu Diazenen dehydrieren lassen

5.3.1. Reaktion von 2 mit 1,2-Diisopropylhydrazin

Bei dem Versuch, dieses aliphatisch substituierte Hydrazin bis zum bekannten Diazen (XV, Schema 22) zu oxidieren, fiel bei der Titration mit einer eingestellten Lösung des Phenoxyls 2 auf, daß zwei Äquivalent 2 sehr rasch unter Entfärbung verbraucht werden. Bei dieser Stufe der Dehydrierung bleibt die Reaktion jedoch nicht stehen, denn in einem zweiten Schritt werden nochmals zwei Äquivalent 2, allerdings sehr viel langsamer als zuvor, verbraucht. So war es dann auch nicht verwunderlich, daß sich dieses Hydrazin nicht nach dem katalytischen Verfahren oxidieren läßt. Beim stöchiometrischen Ansatz, in dem auf 1 mMol Hydrazin 4 mMol Phenoxyl 2 kamen, war es infolge der anfallenden, großen Menge an Phenol 1 nicht möglich, ein Produkt zu isolieren. Beim katalytischen Verfahren mit 1 Mol-% 2 wurde die Ausgangsverbindung nahezu unverändert wieder zurückgewonnen. Bei einem letzten Versuch, mit ca. 1 mMol 2 auf 1 mMol Hydrazin nach der katalytischen Methode zu arbeiten, verschwand nach kurzer Zeit die violette Radikalfarbe, um nicht wieder zu erscheinen. Aus all diesen Beobachtungen läßt sich folgender Schluß ziehen:

1.) Beim stöchiometrischen Ansatz wird das Hydrazin in zwei Stufen bis zum Azin (XVII) dehydriert:

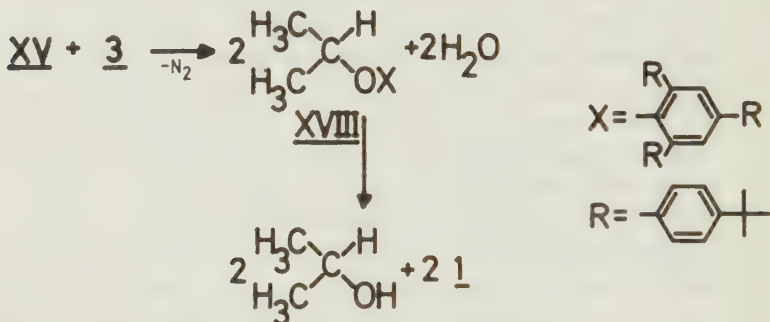
Schema 22



2.) Nach der Aufarbeitung des "quasi-katalytischen" Ansatzes konnte außer dem Phenol 1 kein weiteres Produkt isoliert werden. Hier scheint folgende Reaktion abgelaufen zu sein:

Die erste Stufe bis XV bzw. XVI dürfte katalytisch verlaufen, worauf dann XV bzw. XVI unter radikalischem Zerfall mit weiterem Phenoxy zu einem Äther der Art XVIII (Schema 23) weiterreagieren dürfte. Dieser ist jedoch so instabil, daß er beim Aufarbeiten in Isopropylalkohol und das Phenol 1 zerfällt:

Schema 23



Dieser Alkohol ließ sich jedoch nicht nachweisen.

Eine weitere Möglichkeit der Reaktion besteht noch darin, daß diese im Zweiphasensystem entweder bis zur Stufe des Diazens XV, das dann durch Alkali in das Hydrazon XVI umlagert ⁷⁶⁾ oder direkt zum Hydrazon XVI verläuft, dieses aber - wie in der Literatur bekannt - durch Alkali oder auch nur durch Wasser hydrolysiert wird ⁷⁶⁾, wobei Hydrazin und Aceton gebildet werden, die sich nach dem Verdampfen des bei der Umsetzung verwendeten Lösungsmittels im Vakuum jedoch mitverflüchtigten und daher nicht nachgewiesen werden konnten.

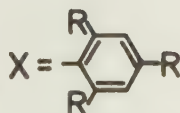
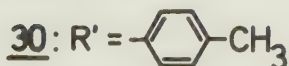
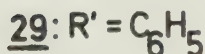
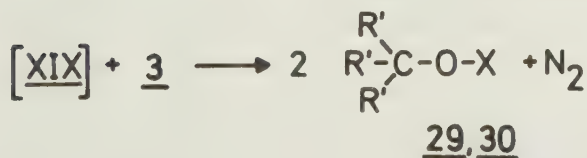
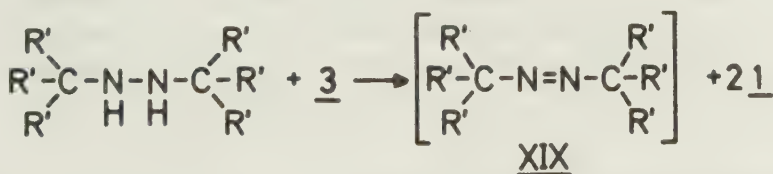
Für einen Mechanismus, der zu Äthern der Art XVIII (Schema 23) führt, sprechen die Ergebnisse, die aus den Versuchen der nächsten zwei Abschnitte gezogen werden konnten.

5.3.2. Reaktion von 2 mit 1,2-Bis-(triphenylmethyl)-hydrazin

Bislang vergeblich wurde nach dem Oxidationsprodukt des Hydrazins, dem 1,2-Bis-(triphenylmethyl)-diazon XIX (Schema 24) gesucht. Auch bei der Dehydrierung des entsprechen-

den Hydrazins mit dem Phenoxyl 3 stellte ich fest, daß die Umsetzung bei einem Äquivalent nicht beendet war. Bis die violette Radikalfarbe bestehen blieb, mußte noch ein weiteres Äquivalent 3 zugesetzt werden. Bei den zuerst durchgeführten Versuchen in der Größenordnung von 10^{-4} Mol konnte keine Erklärung für diese Reaktionsweise gefunden werden. Erst bei einem mMol-Ansatz wurde dann beobachtet, daß beim Zusammengeben der Reaktanden eine kurzzeitige, stürmische Entwicklung von Stickstoff eintrat, der beim radikalischen Zerfall des gesuchten Diazens frei wird ^{68,78}). Die dabei außerdem entstehenden, die gelbe Farbe der Lösung verursachenden Triphenylmethylradikale kombinieren dann offenbar sogleich mit weiterem Phenoxyl zu einem Äther, womit eine Erklärung für den doppelten Radikal-Verbrauch gefunden wäre. Der Nachweis dieses Äthers gelang nach längeren Bemühungen.

Schema 24



Die Schwierigkeit bei der Isolierung des [2,4,6-Tris-(4'-t-butylphenyl)-phenoxy]-triphenylmethans 29 lag darin, daß aus dem stöchiometrischen Ansatz eine Abtrennung des mit-entstehenden Phenols 1 ohne gleichzeitige Zersetzung des Äthers unmöglich war. Es mußte also verhindert werden, daß neben dem Äther 29 das Phenol 1 anfiel. Mit Hilfe des Tricks,

wie er auch schon bei der Darstellung der Äther bei den hydroaromatischen Verbindungen angewendet wurde (Kapitel 3. und 4.), daß sich das Phenol 1 mit alkalischer Hexacyanoferrat-III-Lösung wieder in das Phenoxyl 2 überführen läßt, gelang es dann im Zweiphasenverfahren mit einem Äquivalent 3, allein den Äther 29 zu erhalten. Dieser erwies sich bei der Reinigung als äußerst unbeständig und erforderte rasche Aufarbeitung. Schon eine kurzzeitige Einwirkung von Licht bewirkte die Zersetzung des Äthers, was sich in einer deutlichen, offensichtlich durch Abspaltung von Phenoxyl 2 verursachten, violetten Färbung der Verbindung äußerte. Da der Äther in nahezu allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, außer Alkohol und Wasser, in denen aber besonders beim Erhitzen rasche Zersetzung unter Abscheidung von Phenol 1 eintritt, löslich ist und auch eine chromatographische Reinigung nicht möglich war, war die Isolierung des Äthers schwierig. Mehrfaches rasches Umfällen - d.h. Lösen in wenig Benzol und Wiederausfällen mit viel Methanol - bei Raumtemperatur führte schließlich zu einem reinen Produkt, worunter allerdings die Ausbeute stark litt.

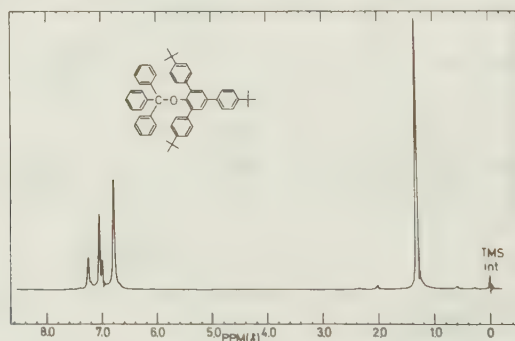


Abb. 34: NMR-Spektrum des [2,4,6-Tris-(4'-t-butylphenyl)-phenoxy]-triphenylmethans 29 in CCl_4 .

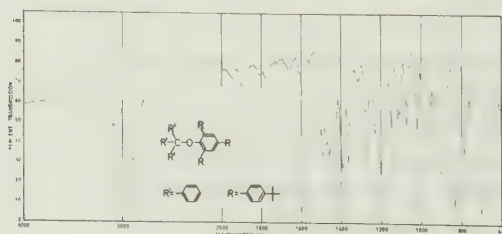


Abb. 35: IR-Spektrum des Äthers 29 (KBr).

Das Verhältnis von aromatischen zu aliphatischen Protonen im NMR-Spektrum von 29 (Abb. 34) beträgt 29:27. Das IR-Spektrum (Abb. 35) weist wieder deutlich die breite und intensive Phenylätherbande bei 1200 cm^{-1} auf.

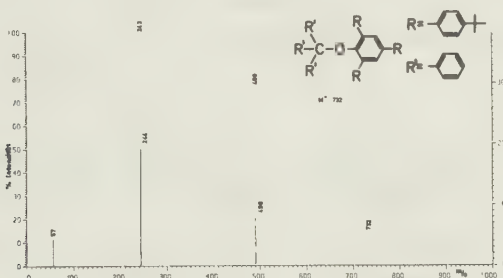


Abb. 36: Massenspektrum der Verbindung 29 (70 eV, 120°C).

Im hochaufgelösten Massenspektrum (Feldemissionsmethode) von Verbindung 29 (Abb. 36) sind neben dem Molpeak ($m/e = 732$) auch die Peaks der beiden stabilen Bruchstücke, das Phenolkation ($m/e = 489$) und das Triphenylmethyl-Kation ($m/e = 243$) zu finden. Analytische und spektroskopische Daten stehen in Einklang mit der Struktur des Äthers 29.

5.3.3. Reaktion von 2 mit 1,2-Bis-[tri-(4'-tolyl)-methyl]-hydrazin

Analog 5.3.2. reagiert auch dieses Hydrazin mit dem Phenoxyl 3 über das Diaz XIX ($R' = 4\text{'-Tolyl}$) unter Stickstoffeliminierung zum Äther 30 (Schema 23).

Hier bestanden die gleichen Schwierigkeiten bei der Reindarstellung des Äthers wie im vorangegangenen Abschnitt beschrieben. Der schließlich durch mehrfaches Umfällen aus Benzol/Methanol (1:10) erhaltene Äther 30 erwies sich als noch zersetzlicher als Verbindung 29. Dies deutet zum einen das NMR-Spektrum (Abb. 37) an, dessen deutlich zu erkennenden, verbreiterten Resonanzsignale auf einen gewissen paramagnetischen Anteil in der sich in Lösung befindenden Substanz schließen lassen. Das Signal für die drei tert.-Butylgruppen bei $\delta = 1,40\text{ ppm}$ ist im Verhältnis 2:1 aufgespalten. Bei $\delta = 2,30\text{ ppm}$ liegt das Signal für an Aromaten gebundene Methylgruppen. Eine Zuordnung der Signale im Bereich aromatischer Protonen ist nicht möglich, die Fläche unter den Signalen entspricht jedoch einer Anzahl von 26 Protonen.

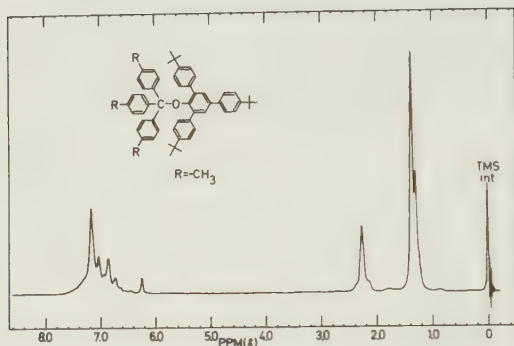


Abb. 37: NMR-Spektrum des [2,4,6-Tris-(4'-t-butylphenyl)-phenoxy]-(tri-4'-tolyl)-methans 30 in CCl_4 .

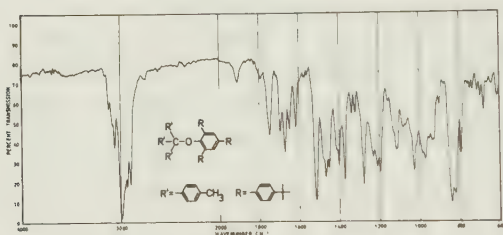


Abb. 38: IR-Spektrum der Verbindung 30 (KBr).

Verbindung 30 zeigt im Massenspektrum keinen Molpeak mehr, sondern nur noch die Peaks der stabilen Bruchstück-Kationen ($m/e = 490$ und $m/e = 285$), was auf eine sehr schwache Ätherbindung hindeutet. Das IR-Spektrum (Abb. 38) weist jedoch die intensive und breite Phenylätherbande bei 1200 cm^{-1} auf. Diese und die befriedigenden analytischen Daten bestätigen die angegebene Struktur der Verbindung 30.

Vergleichbare Daten über Triarylmethylphenyläther konnten in der Literatur nicht gefunden werden.

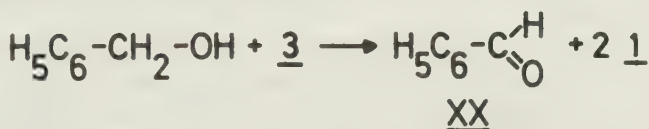
5.4. Weitere Dehydrierungsversuche mit dem Phenoxy 2

5.4.1. Reaktion von 2 mit Benzylalkohol

Da die Reaktion von Benzylalkohol mit 3 nur mit stöchiometrischen Mengenverhältnissen und nur in siedendem Di-

chlormethan mit nennenswerter Geschwindigkeit abläuft, dabei aber mit einer teilweisen Zersetzung des Radikals (siehe Kapitel 2.3.) zu rechnen ist, wurde hier nur ein orientierender Versuch durchgeführt. Nach dem Einrotieren des Lösungsmittels kann man deutlich den Benzaldehyd riechen (XX). Er kann vom Phenol 1 durch Wasserdampfdestillation abgetrennt und als 2,4-Dinitrophenylhydrazon (Mischschmelzpunkt) nachgewiesen werden.

Schema 25

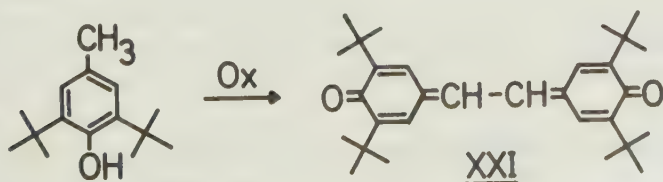


Ob dabei zunächst ein Halbacetal gebildet wird, das dann unter den Bedingungen der Wasserdampfdestillation in Phenol und Aldehyd zerfällt, konnte nicht nachgewiesen werden. Eine solche Reaktionsweise ist nicht auszuschließen. Auch bei der Dehydrierung von Alkoholen mit DDQ wurden Additions-Verbindungen unbekannter Struktur im Verhältnis 1:1 beobachtet ⁷⁹⁾. Außerdem wurde aufgrund primärer Isotopie-Effekte bei der Oxidation von am α -C-Atom mit Deuterium markierter Alkohole mit Persäuren festgestellt, daß der Primärangriff des Dehydrierungsmittels an diesem α -C-Atom eintritt und nicht an der OH-Bindung ^{2,80)}.

.4.2. Reaktion von 2 mit 2,6-Di-*t*-butyl-4-methylphenol

Bei der Titration mit eingestellter Phenoxyllösung wurden $1\frac{1}{2}$ Äquivalent 3 auf ein Äquivalent des Phenols verbraucht. Nach der chromatographischen Aufarbeitung wurde das bekannte, orangerot gefärbte Diphenochinonderivat XXI isoliert ⁸¹⁾:

Schema 26



Diese Oxidation findet bereits allein mit alkalischer Hexa-

cyanoferrat-III-Lösung in einem Zweiphasensystem auch ohne Katalysator statt, daher wurde sie nicht weiter untersucht ⁸¹⁾. Das Phenoxyl 2 - in Spuren angewendet - bietet sich diesbezüglich aber als ausgezeichneter Indikator für das Ende der Reaktion an, da dieses durch das Erscheinen einer Mischfarbe aus dem Diphenochinon und dem Phenoxyl angezeigt wird.

5.5. Verbindungen, die sich mit dem Phenoxyl 2 nicht dehydrieren lassen

Schließlich seien noch einige Verbindungen aufgezählt, die durch die Einwirkung des Phenoxyls 2 bzw. seines Dimeren 3 bei Raumtemperatur wie auch in der Siedehitze in verschiedenen Lösungsmitteln sowohl bei stöchiometrischen Mengen als auch im katalytischen Verfahren unverändert wieder isoliert wurden oder die eine rasche Zerstörung des Phenoxyls bewirkten.

5.5.1. Reaktion mit Bernsteinsäure und Bernsteinsäurediäthylester

Der Versuch, Bernsteinsäure zu Fumar- und/oder Maleinsäure zu dehydrieren, führte nur zu einer raschen Zerstörung des Radikals. Zum einen wird das Phenoxyl durch freie Säuren ohnehin zersetzt ³¹⁾, zum anderen wurde gerade bei dieser und der Reaktion mit Bernsteinsäurediäthylester die Selbstzersetzung von 2 bei erhöhter Temperatur entdeckt (Kapitel 2.3.).

Bei Raumtemperatur trat mit Bernsteinsäurediäthylester keinerlei Reaktion ein - das Phenoxyl konnte nach zwei Tagen unter Berücksichtigung der bis dahin eingetretenen Zersetzung (Tabelle 2) wieder zurücktitriert werden -, in der Siedehitze fand lediglich Zersetzung des Phenoxyls statt.

In Übereinstimmung hiermit stehen auch Beobachtungen bei der Umsetzung mit DDQ. Auch damit treten Dehydrierungen nur ein, wenn im Substrat zumindest eine -C=C- bzw. -C=N- Doppelbindung oder ein aromatischer Rest in α -Stellung zur Dehydrierungsstelle vorhanden ist ^{9,10)}.

5.5.2. Versuche zur Umsetzung von 2 mit Dibenzyl

Ergebnisse von Sell ³³⁾, der bei der Reaktion von 2,4,6-Triphenylphenoxyl II mit Dibenzyl trans-Stilben in nahezu

quantitativer Ausbeute isoliert hat, konnte ich mit dem Phenoxyl 2 nicht bestätigen. Versuche - selbst unter Lichtausschluß - bei höheren Temperaturen in verschiedenen Lösungsmitteln endeten lediglich nach mehreren Tagen in der Selbstzersetzung des Phenoxyls. Dazu ist noch zu bemerken, daß auch mit Diphenylpikrylhydrazyl, das ein höheres Oxidationspotential als DDQ aufweist, Dibenzyl nicht dehydriert werden konnte ²⁵⁾.

Zusammenfassung der Ergebnisse

Mit der Synthese des 2,4,6-Tris-(4'-t-butylphenyl)-phenoxyls 2 bzw. seinem Dimeren 3 konnte ein neues, sehr stabiles Aroxyl mit einem über dem des 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinons (DDQ) liegenden Redoxpotential isoliert werden.

Dieses Phenoxyl läßt sich bei der Dehydrierung von 1,2-substituierten Hydrazinen zu den entsprechenden Diazenen nahezu uneingeschränkt einsetzen, wobei sowohl bei alkaliunlöslichen Hydrazinen ein katalytisches Verfahren als auch eine stöchiometrische Umsetzung angewendet werden kann. Der Vorzug beider Verfahren gegenüber den in der Literatur bisher bekannten ist der, daß die Methode unter sehr milden Bedingungen abläuft und die Aufarbeitung relativ einfach ist, sodaß die Diazene in höherer Ausbeute und größerer Reinheit erhalten werden können. Nebenreaktionen werden nur beobachtet, wenn sich entweder in α -Stellung zur Hydrazin-Gruppierung noch Wasserstoffatome befinden, wobei Oxidation zu Hydrazonen oder Azinen eintritt, oder wenn die entstehenden Diazene so instabil sind, daß sie noch in Lösung in Radikale zerfallen. In diesem Falle bilden sich durch Kombination mit überschüssigem Phenoxyl in einigen Fällen isolierbare Phenyläther.

Versuche, das Zweiphasenverfahren zur Herstellung von -C-C-Doppelbindungen zu verwenden, schlugen fehl. Aliphatische oder einfach ungesättigte Verbindungen reagieren bei Raumtemperatur ebensowenig wie -CH₂-CH₂-Gruppen, die in α -Stellung eine Carbonylgruppe tragen. Dagegen werden -CH₂-Gruppen im Tetralin, 1,2- und 1,4-Dihydronaphthalin, Fluoren oder 9,10-Dihydroanthracen in -CH-O-Aryl-Gruppen überführt.

Einige dieser Aryläther wurden rein isoliert. Bei der Reaktion von 3 mit 1,2- und 1,4-Dihydronaphthalin entsteht der gleiche 1,2-Dihydronaphthalin-2-aryläther.

Der Mechanismus dieser dehydrierenden Arylätherbildung konnte unter Zuhilfenahme der deuterierten Verbindungen weitgehend als Radikalreaktion geklärt werden.

Hierbei fand ich eine neue Methode zur Darstellung von 9,10-Dideuteroanthracen großer Reinheit.

Beim längeren Erwärmen von 2 entsteht eine dimere Verbindung, die nach chemischen und spektroskopischen Untersuchungen eine phenolische OH- und eine Ätherbindung enthält. Ätherspaltung mit Natrium in Pyridin ergab erste Anhaltspunkte für die Konstitution des einheitlichen Dimerisationsproduktes.

Die Struktur des Dimerisationsproduktes konnte nach Abschluß der Arbeit noch aufgeklärt werden. Siehe dazu Nachtrag auf Seite 85.

Experimenteller Teil

Vorbemerkungen

- 1.) Schmelzpunkte (unkorrigiert) wurden mit einem Heizmikroskop der Firma C. Reichert, Wien, bestimmt.
- 2.) Verbrennungsanalysen wurden von der Routine-Analytik-Abteilung des Fachbereichs Chemie, Marburg, durchgeführt.
- 3.) Spektroskopische Untersuchungen wurden an den folgenden Geräten durchgeführt:

^1H -NMR: Varian S-60-T
 Varian H-60-A
 Varian HA 100
IR: Beckman IR 33
UV: Beckman ACTA III
MS: Atlas CH 7
 Varian-MAT-711

Die chemischen Verschiebungen sind als δ -Werte in ppm auf TMS gewöhnlich als internem Standard bezogen. Wurde auf den Standard extern bezogen, so ist dies in den jeweiligen Spektren vermerkt. Die Multiplizitäten der Spin-Spin-Kopplung sind mit den in der Literatur üblichen Kürzeln wiedergegeben.

Die Massenspektren wurden bei einer Ionisierungsenergie von 70 eV bei den unter den Spektren angegebenen Temperaturen aufgenommen.

Die UV-Spektren wurden alle in absolutem, äthanolfreiem Dichlormethan in 1 cm-Küvetten gemessen.

- 4.) Analytische Dünnschichtchromatographie wurde auf DC-Mikroarten der Fa. Riedel de Haen (SiF und $\text{Al}_2\text{O}_3\text{F}$) durchgeführt.

Zur präparativen Schichtchromatographie diente Kieselgel PF₂₅₄ der Firma Merck, zur Säulenchromatographie Kieselgel für die Adsorption (Aktivität I, wenn nicht anders angegeben) der Fa. Woelm.

- 5.) Absolutes, äthanolfreies Dichlormethan wurde durch Waschen über Aluminiumoxid W 200 basisch der Fa. Woelm hergestellt.

Alle übrigen in dieser Arbeit verwendeten Lösungsmittel wur-

den - mit Ausnahme von Alkoholen und Eisessig - durch Destillation über 2,4,6-Triphenylphenoxyl (II) gereinigt.

6.) Alle Verbindungen, die den 2,4,6-Tris-(4'-t-butylphenyl)-phenoxy-Rest enthalten, weisen stets die folgenden Schwingungsbanden im IR-Spektrum auf:

3020 - 3100 cm^{-1}	: Aryl-C-H
2850 - 3000 cm^{-1}	: Alkyl-C-H
1370 - 1520 cm^{-1}	: Charakteristische Gruppe von vier Banden, die dem 1,3,5-Triphenylbenzol-Gerüst zugeordnet werden können
1140 u. 1240 cm^{-1}	: Banden der (Ar)-C-O-Deformationsschwingung
830 - 840 cm^{-1}	: Intensivste C-H-Bande im "Fingerprint"-Bereich

1. 1. 2,4,6-Triphenylphenol I

2,4,6-Triphenylphenol wurde nach einer geringfügig abgeänderten Vorschrift^x nach Organic Synthesis⁸²⁾ aus 2,4,6-Triphenylnitrobenzol, das durch Nitrierung von 1,3,5-Triphenylbenzol erhalten wurde⁸³⁾, über die Reduktion zum Anilin, Diazotierung und Verkochen der Diazoniumsalzlösung hergestellt. Dabei konnte die Ausbeute auf über 70 % - bezogen auf eingesetztes 1,3,5-Triphenylbenzol - gesteigert werden. Das nach einmaligem Umkristallisieren anfallende Produkt ist für die weitere Verarbeitung rein genug.

Ausbeute: 15,3 g (70 %, bezogen auf 20 g 1,3,5-Triphenylbenzol)

Fp.: 149-150 °C

1. 2. 4-(2',4',6'-Triphenylphenoxy)-2,4,6-triphenyl-2,5-cyclohexadienon-1 III

III wird nach der Vorschrift in Organic Synthesis hergestellt⁸²⁾. Die Verbindung diente in dieser Arbeit lediglich zu Vorversuchen und zur Reinigung von Lösungsmitteln.

Ausbeute: 16,4 g (82 %)

Fp.: 145-150 °C (Zers.) (Ä)

1. 3. Darstellung von 2,4,6-Tris-(4'-t-butylphenyl)-phenol 1

Unter Eiskühlung fügt man in einem 1 l Dreihalskolben mit KPG-Rührer und Rückflußkühler mit Trockenrohr zu einer Suspension von 25,6 g (80 mMol) gut getrocknetem 2,4,6-Triphenylphenol (I)⁸²⁾ in 50 ml über P₂O₅ getrocknetem, frisch destilliertem tert.-Butylchlorid eine gut gehäufte Spatelspitze sublimiertes AlCl₃ und wartet das Anspringen der Reaktion ab, das sich dadurch äußert, daß der Kolbeninhalt eine fahlbraune Farbe annimmt und eine starke HCl-Gas-Entwicklung einsetzt⁴¹⁾. Man läßt unter gutem Rühren und weiterer Kühlung solange weiterreagieren, bis ein deutlich erkennbarer dicker Kristallbrei entstanden ist. Als dann versetzt man den Inhalt mit 200 ml über festem KOH getrocknetem Petroläther (40-70 °C) und läßt die Suspen-

^x Diazotierung genau zwischen 0 und +5 °C; vorgekühlte Nutsche und vorgekühlten Tropftrichter in Stufe 2 verwenden.

sion mindestens 12 Stunden bei Raumtemperatur weiterrühren. Danach gibt man zum Kolbeninhalt 100 g zerstoßenes Eis und 30 ml konz. HCl, läßt einige Minuten rühren und fügt dann soviel Benzol hinzu, bis nach dem Abstellen des Rührers zwei klare Phasen entstanden sind. Man überführt den Inhalt in einen Scheidetrichter, trennt die organische Phase ab und extrahiert die wäßrige Phase noch zweimal mit wenig Benzol. Man vereinigt die organischen Phasen und wäscht diese zuerst mit H₂O, dann mit NaHCO₃-Lösung und nochmals mit Wasser. Nach dem Trocknen über Na₂SO₄ wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der Kolbenrückstand mit ca. 50 ml Äthanol aufgeschlämmt und abgesaugt, zweimal mit wenig Äthanol nachgewaschen und aus reichlich Eisessig umkristallisiert (in 100 ml siedendem Eisessig löst sich nur etwa 1 g!). Man trocknet über P₂O₅ im Vakuum und erhält feine, weiße, verfilzte Nadeln, die man am besten in einer braunen Flasche aufbewahrt.

Ausbeute: 24,5 g (63 %)

Fp.: 272 °C (Eisessig)

C ₃₆ H ₄₂ O	490,7314	Ber.: C 88,11 H 8,63
		Gef.: C 88,26 H 8,59

MS: m/e: 491 (92%), 490 (100%), 475 (92%), 57 (93%)
(200 °C)

¹H-NMR (CCl₄): (s) 1,35 ppm (9H; C(CH₃)₃)
(Abb.2) (s) 1,40 ppm (18H; zwei C(CH₃)₃)
(s) 5,20 ppm (1H; O-H)
(m) 7,2-7,5 ppm (14H; H_{arom.})

IR (KBr): 3550 cm ⁻¹	O-H-Valenz
(Abb.3)	(siehe Vorbemerkung 6.)

UV (CH ₂ Cl ₂): 308 nm (Sattel) (0,52)
(ε x 10 ⁴) 255 nm (4,76)
251 nm (4,83)

$C_{37}H_{44}O$ 504,7584 Ber.: C 88,04 H 8,79
Gef.: C 88,38 H 8,65

MS: m/e: 505 (73%), 504 (100%), 489 (40%), 57 (70%)
(145 °C)

1H -NMR ($CDCl_3$): (s) 1,40 ppm (27H; drei $C(CH_3)_3$)
(s) 3,20 ppm (3H; O- CH_3)
(m) 7,3-7,7 ppm (14H; $H_{arom.}$)

IR (KBr): 1200 u. 1000 cm^{-1} Ar-O- CH_3
(siehe Vorbemerkung 6.)

UV (CH_2Cl_2): 254 nm (4,37)
($\epsilon \times 10^4$)

1. 6. Darstellung von 4-(4'-Bromphenyl)-2,6-bis-(4'-t-butylphenyl)-phenol 4

8,02 g (20 mMol) 4-(4'-Bromphenyl)-2,6-diphenylphenol (VI) ³⁹⁾
werden analog 1.3. mit tert.-Butylchlorid und $AlCl_3$ umgesetzt. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels wird 4 aus 50 ml Eisessig umkristallisiert. Weiße Nadeln.

Ausbeute: 6,8 g (66 %)

Fp.: 226 °C

$C_{32}H_{33}OBr$ 513,524 Ber.: C 74,84 H 6,48
Gef.: C 74,98 H 6,34

MS: m/e: 514 (98%), 512 (100%), 499 (81%), 497 (78%),
(180°C) 57 (98%)

1H -NMR ($CDCl_3$): (s) 1,40 ppm (18H; zwei $C(CH_3)_3$)
(s) 5,50 ppm (1H; O-H)
(m) 7,5-7,7 ppm (14H; $H_{arom.}$)

IR (KBr): 3500 cm^{-1} O-H-Valenz
(siehe Vorbemerkung 6.)

UV (CH_2Cl_2): 312 nm (Sattel) (0,51)
($\epsilon \times 10^4$) 255 nm (4,32)
251 nm (4,31)

7. Darstellung von 4-(4'-Bromphenyl)-2,6-bis-(4'-t-butylphenyl)-phenylacetat 4a

1 g (2 mMol) 4 wird analog 1.4. umgesetzt. Umkristallisieren aus Eisessig ergibt weiße Blättchen.

Ausbeute: 800 mg (74 %)

Fp.: 238-239 °C

$C_{34}H_{35}O_2Br$ 555,5614 Ber.: C 73,50 H 6,35
Gef.: C 73,54 H 6,20

MS: m/e: 556 (10%), 554 (7%), 514 (100%), 512 (99%),
(180°C) 499 (28%), 479 (30%), 57 (93%)

1H -NMR ($CDCl_3$): (s) 1,40 ppm (18H; zwei $C(CH_3)_3$)
(s) 1,80 ppm (3H; Acetyl- CH_3)
(m) 7,3-7,5 ppm (14H; $H_{arom.}$)

IR (KBr): 1760 cm^{-1} Ester-C=O
1180-1220 cm^{-1} O=C- CH_3
(siehe Vorbemerkung 6.)

UV (CH_2Cl_2): 255 nm (5,44)
($\epsilon \times 10^4$) 252 nm (5,34)

8. Darstellung von 4-[2',4',6'-Tris-(4'-t-butylphenyl)-phenoxy]-2,4,6-tris-(4'-t-butylphenyl)-2,5-cyclohexadienon-1 3

In einem 1/2 l Scheidetrichter löst man 9,8 g (20 mMol) 2,4,6-Tris-(4'-t-butylphenyl)-phenol 1 in 200 ml Benzol. Zu der klaren Lösung gibt man 30 ml einer frisch bereiteten gesättigten Lösung von $K_3[Fe(CN)_6]$ in 2 N NaOH und schüttelt das Gemisch mindestens 10 Minuten intensiv durch. Die organische Phase nimmt dabei eine tiefviolette Farbe an. Man läßt absitzen, trennt die wäßrige Phase ab und wäscht die organische Phase möglichst rasch solange mit destilliertem Wasser, bis im Waschwasser keine Berliner-Blau-Reaktion mehr nachzuweisen ist. Alsdann wird die organische Phase mit Na_2SO_4 getrocknet, filtriert, mit Benzol nachgewaschen bis das Trockenmittel nahezu farblos geworden ist und im Vakuum zur völligen Trockne einrotiert. Dabei resultiert ein glasartiger, violetter Rückstand, der noch warm mit 50 ml trockenem n-Hexan versetzt wird, wobei zunächst alles in Lösung geht, jedoch beim Abkühlen und An-

reiben mit einem Glasstab das blaßrosa gefärbte Dimere 3 des 2,4,6-Tris-(4'-t-butylphenyl)-phenoxy's 2 zu kristallisieren beginnt. Zur Vervollständigung der Kristallisation läßt man ca. 10 Minuten auf Eis stehen und saugt dann den Kristallbrei in einer Nutsche nach Waschen mit wenig n-Hexan lufttrocken. Man trocknet i.V. unter Lichtabschluß über Paraffin und bewahrt die nahezu reine und nicht mehr umkristallisierbare Verbindung in einer braunen Flasche auf, wo sie nahezu unbegrenzt haltbar ist.

Ausbeute: 19,0 g (95 %)

Fp.: 180-185 °C (Zers.) (n-Hexan)

$C_{72}H_{82}O_2$	979,4468	Ber.: C 88,29 H 8,44
		Gef.: C 88,41 H 8,22

MS: m/e: 491 (70%), 490 (100%), 475 (56%), 57 (73%)

1H -NMR: 3 bzw. 2 gibt als paramagnetische Verbindung kein NMR-Spektrum im gewöhnlichen Spektralbereich

IR (KBr): 1640 u. 1660 cm^{-1} Doppelbande für p-Chinole ^{28,42)}
(Abb.4) 1200 cm^{-1} Ar-O-Ar (siehe Vorbemerkung 6.)

UV (CH_2Cl_2): 744 nm (--)
556 nm Eine Angabe der molaren Extinktionskoeffizienten ist
386 nm (Sattel) nicht möglich, da die Verbindung nicht dem Beer'schen-Gesetz folgt.
356 nm

ESR (CH_2Cl_2): 2 ergibt ein für eine eindeutige Interpretation zu kompliziertes Spektrum, wurde aber eindeutig als paramagnetisch identifiziert.

Lösungen dieses blaßrosa gefärbten Dimeren 3 in gereinigten organischen Lösungsmitteln sind rotviolett gefärbt und unter Lichtabschluß monatelang ohne merkliche Radikalabnahme (Bestimmung mit 10^{-2} m Hydrochinonlösung in Aceton)⁸²⁾ haltbar (siehe Tabelle 2). Das frisch bereitete Dimere 3 sollte in Lösung einen Radikalgehalt von mindestens 98-99 % aufweisen.

1. 9. Darstellung von 4-[4'-(4''-Bromphenyl)-2',6'-bis-(4''-t-butylphenyl)-phenoxy]-4-(4'-bromphenyl)-2,6-bis-(4'-t-butylphenyl)-2,5-cyclohexadienon-1 6

(Dimere Form des 4-(4'-Bromphenyl)-2,6-bis-(4'-t-butylphenyl)-phenoxy 5)

6 wird analog 3 aus 4 hergestellt:

2,2 g (4 mMol) 4, 50 ml Benzol, 10 ml gesättigte Lösung von $K_3[Fe(CN)_6]$ in 2 N NaOH.

Die trockene Verbindung gibt beim Erhitzen auf 60 °C elementares Brom ab! Farblose Kristalle.

Ausbeute: 1,5 g (68 %)

Fp.: 180-190 °C (Zers.) (n-Hexan)(abgeschmolzene Probe)

$C_{64}H_{64}O_2Br_2$ 1025,032 Ber.: C 74,99 H 6,29

Gef.: C 75,11 H 6,42

MS: m/e: 514 (60%), 512 (100%), 511 (31%), (Monomeres)

1H -NMR : 6 bzw. sein Monomeres 5 gibt als paramagnetische Verbindung kein Spektrum im gewöhnlichen Spektralbereich

IR (KBr): 1640 u. 1660 cm^{-1} Doppelbande für Chinoläther ^{28,42)}
1200 cm^{-1} Ar-O-Ar
(siehe Vorbemerkung 6.)

UV: Konnte wegen der leichten Zersetzlichkeit von 5 in Lösung nicht bestimmt werden.

ESR: Eine Interpretation des Spektrums ist wegen der Komplexität nicht möglich.

Eine ganz frisch bereitete Lösung von 6 in CH_2Cl_2 zeigt bei der Titration mit 10^{-2} m Hydrochinonlösung in Aceton nur 95 % Radikalgehalt. Die Lösung zersetzt sich über blaugrün, dann Gelbfärbung innerhalb weniger Sekunden.

1.10. Darstellung von ?-[2',4',6'-Tris-(4'-t-butylphenyl)-phenoxy]-2,4,6-tris-(4'-t-butylphenyl)-phenol 8 oder 9

Erhitzt man 2 g (2 mMol) 3 unter Lichtausschluß und N_2 -Atmosphäre in 10 ml über Aluminiumoxid W 200 basisch gereinigtem C_2Cl_4 ca. 1/2 Stunde unter Rückfluß, so entsteht eine gelbbraun gefärbte Lösung. Man dampft das Lösungsmittel i.V. bei 50 °C ab, schlämmt den Rückstand in 25 ml Äthanol auf, bringt

zum Sieden und fügt in der Siedehitze solange tropfenweise Benzol hinzu, bis eine klare Lösung entstanden ist. Nach dem Filtrieren und Abkühlen kristallisiert der dimere Phenoläther 8 bzw. 9 in feinen, weißen Kristallen (Quader) aus.

Ausbeute: 1,35 g (68 %)

Fp.: 320 °C (Al/Bzl) o.(Eg)

$C_{72}H_{82}O_2$	979,4468	Ber.: C 88,29 H 8,44
		Gef.: C 88,37 H 8,24

MS: m/e: 979 (32%), 978 (38%), 475 (10%), 474 (11%),
57 (100%)

M^+ gematched: 978,6269

1H -NMR (CCl_4): (s) 1,10 ppm (9H; $C(CH_3)_3$, para 4'')
(Abb.6) (s) 1,20 ppm (18H; zwei $C(CH_3)_3$, ortho 4'')
(3s) 1,40-1,42 ppm (27H; drei $C(CH_3)_3$)
(s) 4,60 ppm (1H; O-H)
(m) 6,5-7,8 ppm (27H; $H_{arom.}$)

IR (KBr): 3540 cm^{-1}	O-H-Valenz
(Abb.5) 1220 cm^{-1}	Ar-O-Ar
	(siehe Vorbemerkung 6.)

UV (CH_2Cl_2): 308 nm (Sattel) (0,72)
($\epsilon \times 10^4$) 255 nm (8,95)
252 nm (8,86)

1.11. Darstellung von ?-[2',4',6'-Tris-(4'-t-butylphenyl)-phenoxy]-2,4,6-tris-(4'-t-butylphenyl)-phenylacetat 8a oder 9a

8a bzw. 9a wird durch 6-stündiges Erhitzen von 200 mg (0,2 mMol) 8 bzw. 9 mit 10 ml Essigsäureanhydrid und einer Spatelspitze Natriumacetat unter Rückfluß dargestellt. Nach der Filtration wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der Rückstand durch Umfällen aus Benzol/Äthanol (1:10) gereinigt. Die ausgefallenen und abgesaugten weißen Kristalle werden mit wenig heißem Eisessig nachgewaschen. Man trocknet über P_2O_5 .

Ausbeute: 160 mg (77 %)

Fp.: 344 °C (Bzl/Al, 1:10)

$C_{74}H_{84}O_3$	1021,4842	Ber.: C 87,01 H 8,29
		Gef.: C 86,95 H 8,27

MS: m/e: 1024 (5%), 1023 (7%), 981 (21%), 980 (52%),
(280°C) 979 (66%), 474 (20%), 57 (100%), 18 (57%)

Die Abweichung der m/e-Werte ist Apparate-bedingt.

Der Molpeak wurde daraufhin gematched:

$M^+ = 1020,6044$

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): (s) 1,10 ppm (9H; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, para 4'')
(s) 1,20 ppm (3H; Acetyl- CH_3)
(s) 1,25 ppm (18H; zwei $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, ortho 4'')
(s) 1,40 ppm (9H; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, para 4')
(s) 1,45 ppm (18H; zwei $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, ortho 4')
(m) 6,5-8,0 ppm (27H; $\text{H}_{\text{arom.}}$)

IR (KBr): 1760 cm^{-1} Ester-C=O
1220 cm^{-1} Ar-O-Ar
1190 cm^{-1} O=C- CH_3
(siehe Vorbemerkung 6.)

UV (CH_2Cl_2): 255 nm (9,15)
($\epsilon \times 10^4$) 252 nm (9,08)

1.12. Ätherspaltung von Verbindung 8 oder 9 mit Pyridin und Natrium

In einem 25 ml Zweihalskolben mit Rückflußkühler und Feuchtigkeitsschluß werden 1,35 g (1,4 mmol) 8 oder 9 und 10 ml vollkommen trockenes Pyridin unter Zugabe von 100 mg Na-Metall 4-6 Stunden zum Sieden erhitzt; gleichzeitig wird über die Reaktionsmasse ein langsamer Stickstoffstrom geleitet. Nach beendeter Reaktion wird tropfenweise zuerst Pyridin, dann vorsichtig Pyridin/Wasser (1:1) und schließlich Wasser unter gutem Rühren (Magnetrührer) einfließen gelassen, bis kein metallisches Natrium mehr vorhanden ist ⁴⁶⁾. Die wäßrige Lösung wird in einen Scheidetrichter überführt, vorsichtig mit konz. HCl angesäuert und dreimal mit 30 ml Dichlormethan ausgeschüttelt. Man wäscht zweimal mit Wasser, trocknet die organische Phase mit Na_2SO_4 und zieht nach dem Filtrieren das Lösungsmittel i.V. ab. Man trägt den farblosen Rückstand - in wenig Benzol gelöst - auf eine Dickschichtplatte (400 x 200 mm; 1,5 mm Schichtdicke) mit Kieselgel auf und chromatographiert in Benzol. Nach dem Trocknen zeichnen sich unter der UV-Lampe zwei Fraktionen ab. Man trennt diese von der Platte ab und eluiert beide Fraktionen mit Dichlormethan, trocknet mit Na_2SO_4 und dampft das Lösungs-

mittel i. V. ab:

Die erste Fraktion ($R_f = 0,85$ in Benzol) enthält das

1.13. 1,3,5-Tris-(4'-t-butylphenyl)-benzol 10

Man kristallisiert aus Äthanol, dem man einige Tropfen Benzol zufügt, um. Feine, weiße Nadeln.

Ausbeute: 250 mg (38 %, bezogen auf 8 bzw. 9)

Fp.: 305 °C (Al/Bzl)

$C_{36}H_{42}$ 474,732 Ber.: C 91,08 H 8,92

Gef.: C 90,85 H 8,86

MS: m/e: 475 (41%), 474 (98%), 459 (92%), 57 (100%)
(200°C)

1H -NMR (CCl_4): (s) 1,40 ppm (27H; drei $C(CH_3)_3$)
(Abb.7) (m) 7,5-8,0 ppm (15H; $H_{arom.}$)

IR (KBr): 1600 cm^{-1}

Symmetrische Benzole

830 - 1000 cm^{-1}

Verschiedene olef. C-H

(siehe Vorbemerkung 6.), es fehlt
die -C-O-Bande bei 1240 cm^{-1})

UV (CH_2Cl_2): 259 nm (8,75)

($\epsilon \times 10^4$)

1.14. Die zweite Fraktion ($R_f = 0,4$ in Benzol) enthält das

2,4,6-Tris-(4'-t-butylphenyl)-?-hydroxyphenol 8b oder 9b

Die Dihydroxyverbindung unbekannter Struktur wird aus verdünntem Eisessig oder verdünntem Äthanol umkristallisiert.

Ausbeute: 320 mg (46 %, bezogen auf 8 oder 9)

Fp.: 280 °C (verd. Eg oder Al)

$C_{36}H_{42}O_2$ 506,7308 Ber.: C 85,33 H 8,35

Gef.: C 86,52 H 8,54

MS: m/e: 507 (38%), 506 (91%), 491 (45%), 474 (19%),
(180°C) 57 (100%)

1H -NMR (CCl_4): (s) 1,40 ppm (27H; drei $C(CH_3)_3$)
(s) 5,95 ppm (2H; zwei O-H)
(m) 7,2-7,9 ppm (13H; $H_{arom.}$)

IR (KBr): 3500 cm^{-1}

Freies Phenol-O-H (Valenz)

3300 u. 3400 cm^{-1}

O-H in H-Brücke und H_2O

(siehe Vorbemerkung 6.)

UV (CH_2Cl_2): 308 nm (Sattel) (0,34)
($\epsilon \times 10^4$) 254 nm (3,08)

Die Verbindung ergibt mit alkalischem Hexacyanoferrat-III auf DC-Karten eine blaugrüne Farbe.

1.15. Darstellung des Diacetats 12 oder 13 aus 8b oder 9b

60 mg (120 mMol) 8b oder 9b werden drei Stunden mit 10 ml Essigsäureanhydrid und einer Spatelspitze Natriumacetat unter Rückfluß erhitzt, danach unter Rühren mit Wasser versetzt und das ausgefallene, rohe Diacetat 12 oder 13 abgesaugt. Man kristallisiert aus verdünntem Alkohol oder Eisessig um. Feine, verfilzte Nadeln.

Ausbeute: 50 mg (72 %)

Fp.: 196 °C (verd. Al o. Eg)

$\text{C}_{40}\text{H}_{46}\text{O}_4$ 590,8056 Ber.: C 81,32 H 7,85
Gef.: C 81,08 H 7,85

MS: m/e: 590 (4%), 549 (27%), 548 (62%), 507 (22%),
(100°C) 506 (55%), 57 (100%)

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): (2s) 1,20 ppm (27H; drei $\text{C}(\text{CH}_3)_3$)
(Abb.9) (s) 1,70 ppm (3H; Acetyl- CH_3)
(s) 2,20 ppm (3H; Acetyl- CH_3)
(m) 7,3-8,0 ppm (13H; $\text{H}_{\text{arom.}}$)

IR (KBr): 1760 cm^{-1} Ester-C=O
(Abb.10) 1180 cm^{-1} O=C- CH_3
(siehe Vorbemerkung 6.)

UV (CH_2Cl_2): 252 nm (4,56)
($\epsilon \times 10^4$)

Die Verbindung ist nicht identisch mit 11 (Mischschmelzpunktsdepression).

1.16. Darstellung von 2,4,6-Tris-(4'-t-butylphenyl)-resorcin-diacetat 11

100 mg (0,3 mMol) 2,4,6-Triphenylresorcin ³⁹⁾ werden in einem 50 ml Kolben in 10 ml tert.-Butylchlorid aufgeschlämmt und unter gutem Rühren und Eiskühlung mit einer Spatelspitze frisch sublimiertem AlCl_3 versetzt. Es tritt eine tiefgrüne

Färbung auf und eine starke HCl-Gas-Entwicklung ein. Nach 3 Stunden - die letzten zwei Stunden ohne Kühlung - versetzt man mit etwas festem Eis und fügt 1 ml konz. HCl hinzu, überführt den Kolbeninhalt in einen Scheidetrichter und extrahiert dreimal mit 30 ml Benzol, trocknet mit Na_2SO_4 und zieht das Lösungsmittel i.V. ab. Da das zurückbleibende, graubraune Öl uneinheitlich war und keine Neigung zur Kristallisation zeigte, wurde dieses direkt mit 10 ml Essigsäureanhydrid und einer Spatelspitze Natriumacetat versetzt und zwei Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Filtrieren wird mit Wasser versetzt und der anfallende Niederschlag abgesaugt. Nach Trocknung über P_2O_5 wird von Verunreinigungen durch präparative Schichtchromatographie (Kieselgel) (400 x 200 mm; 1,5 mm Schichtdicke) in Benzol abgetrennt. Die zweite Fraktion ($R_f = 0,45$ in Bzl) - aus Äthanol umkristallisiert - stellt das gesuchte Resorcindiacetat 11 dar. Feine, weiße Nadeln.

Ausbeute: 60 mg (34 %)

Fp.: 206 °C (Al)

$\text{C}_{40}\text{H}_{46}\text{O}_4$	590,8056	Ber.: C 81,32 H 7,85
		Gef.: C 81,79 H 7,77

MS: m/e: 590 (13%), 549 (19%), 548 (44%), 507 (40%),
(150°C) 506 (100%), 57 (66%)

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): (s) 1,40 ppm (27H; drei $\text{C}(\text{CH}_3)_3$)
(Abb.11) (s) 1,65 ppm (6H; zwei Acetyl- CH_3)
(m) 7,2-7,6 ppm (13H; $\text{H}_{\text{arom.}}$)

IR (KBr): 1760 cm^{-1}	Ester-C=O
(Abb.12) 1180 cm^{-1}	O=C- CH_3
	(siehe Vorbemerkung 6.)

UV (CH_2Cl_2): 243 nm (6,57)
($\epsilon \times 10^4$)

Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung von 3 mit partiell hydrierten aromatischen Verbindungen und Fluoren und Charakterisierung der entstehenden Äther

In einem mit Schliffstopfen gut verschließbaren 250 ml Erlenmeyer-Kolben wird das entsprechende Substrat (S) und die angegebene Menge 3 (R) in 30 ml äthanolfreiem Dichlormethan zusammengegeben und mit 30 ml einer gesättigten Lösung von $K_3[Fe(CN)_6]$ in 2 N NaOH überschichtet, mit Stickstoff durchspült und das Gefäß verschlossen. Lichteinwirkung verhindert man durch Umwickeln des Gefäßes mit Aluminiumfolie. Man läßt das Gemisch auf einer Schüttelmaschine solange gut durchmischen, bis die organische Phase keine violette Farbe durch unverbrauchtes Radikal 2 mehr aufweist. Man trennt die organische Phase im Scheidetrichter ab, wäscht diese dreimal mit 10 ml Wasser, trocknet das CH_2Cl_2 mit festem KOH, filtriert und zieht das Lösungsmittel i.V. bei maximal 30°C Wasserbadtemperatur ab. Der Rückstand wird wie unter den einzelnen Versuchen angegeben gereinigt und i.V. über festem KOH getrocknet. Es empfiehlt sich, die Aufarbeitung möglichst rasch und in einem Zug durchzuführen, um eine Zersetzung zu verhindern. Man bewahrt die Verbindungen unter Licht-, Säure-, Feuchtigkeits- und Wärmeausschluß auf.

1. 2-[2',4',6'-Tris-(4'-t-butylphenyl)-phenoxy]-1,2-dihydronaphthalin 18 aus 1,4-Dihydronaphthalin

(S) 130 mg (1 mMol) 1,4-Dihydronaphthalin 86-88)

(R) 250 mg (0,25 mMol) 3, Reaktionsdauer ca. 1 Stunde

Der Rückstand wird bei Raumtemperatur in sehr wenig Benzol gelöst und mit der zehnfachen Menge Methanol wieder ausgefällt und alsbald abgesaugt. Diese Reinigung wird wiederholt. Feine, weiße Stäbchen.

Ausbeute: 220 mg (70 %, bezogen auf 3)

Fp.: 169-170 °C (Zers.)(Bzl/MeOH))^x(siehe Seite 71)

$C_{46}H_{50}O$	618,9054	Ber.: C 89,27 H 8,14
		Gef.: C 89,13 H 8,19

MS: m/e: 491 (72%), 490 (100%), 475 (88%), 128 (98%), (170°C) 57 (99%), 28 (90%)

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): (s) 1,30 ppm (27H; drei $\text{C}(\text{CH}_3)_3$)
 (Abb.14 u. 15) (m) 2,40 ppm (2H; H_a an C_1), $J_{a_1 a_2} = 17 \text{ Hz}$
 (m) 4,00 ppm (1H; H_b an C_2), $J_{a_1 b} = 6 \text{ Hz}$
 (d,d) 5,20 ppm (1H; H_c an C_3), $J_{a_2 b} = 5,5 \text{ Hz}$
 (d) 6,10 ppm (1H; H_d an C_4), $J_{a_1 b} = 6 \text{ Hz}$
 (m) 6,2-7,6 ppm (18H; $\text{H}_{\text{arom.}}$) $J_{a_2 b} = 5,5 \text{ Hz}$
 $J_{b c} = 5 \text{ Hz}$
 $J_{c d} = 9 \text{ Hz}$
 $J_{c d} = 9 \text{ Hz}$

IR (KBr): 1200 - 1240 cm^{-1} C-O-Ar
 (Abb.13) 780 cm^{-1} C-H von Naphthalin
 (siehe Vorbemerkung 6.)

UV (CH_2Cl_2): 254 nm (5,26)
 ($\epsilon \times 10^4$)

2.2. 2-[2',4',6'-Tris-(4'-t-butylphenyl)-phenoxy]-1,2-dihydro- naphthalin 18 aus 1,2-Dihydronaphthalin

(S) 130 mg (1 mMol) 1,2-Dihydronaphthalin 86)

(R) 250 mg (0,25 mMol) 3, Reaktionsdauer ca. 2 1/2 Stunden

Der Rückstand wird mittels präparativer Schichtchromatographie an Kieselgel (Aktivität V)(400 x 200 mm, 1,5 mm Schichtdicke) mit destilliertem CCl_4 unter Lichtausschluß gereinigt.^y Die Fraktion mit dem R_f -Wert 0,5 (in CCl_4) enthält den gesuchten Äther. Man eluiert mit CCl_4 , zieht das Lösungsmittel bei Raumtemperatur i.V. ab, fällt den öligen Rückstand mit Äthanol (70%) aus und saugt sofort ab. Man fällt rasch aus Benzol/Methanol (1:10) um. Feine, weiße Stäbchen.

Ausbeute: 130 mg (41 %, bezogen auf 3)

Fp.: 169-170 °C (Zers.)(Bzl/MeOH) ^x (Fußnote siehe Seite 71)

$\text{C}_{46}\text{H}_{50}\text{O}$ 618,9054 Ber.: C 89,27 H 8,14

Gef.: C 89,93 H 7,92

Sämtliche spektroskopischen Daten sind mit den unter 2.1. angegebenen identisch.

^y Diese Reinigungsart ist jedoch mit großen Verlusten verbunden. Aus dem 1,2-Dihydronaphthalin erhält man aber nur nach dieser Methode eine reine Verbindung.

2.3. 9-[2',4',6'-Tris-(4'-t-butylphenyl)-phenoxy]-9,10-dihydro-anthracen 19

(S) 180 mg (1 mMol) 9,10-Dihydroanthracen 89)

(R) 250 mg (0,25 mMol) 3, Reaktionsdauer 45-60 Minuten

Der Rückstand wird mit Äthanol aufgeschlämmt, abgesaugt, dann in wenig Benzol gelöst, filtriert und mit der zehnfachen Menge Äthanol wieder ausgefällt. Nach dem Absaugen wird dreimal mit wenig heißem Äthanol nachgewaschen. Weiße Quader.

Ausbeute: 320 mg (94 %, bezogen auf 3)

Fp.: 202 °C (Zers.)(Bzl/Al))^x (siehe Fußnote Seite 71)

C ₅₀ H ₅₂ O	668,9654	Ber.: C 89,77 H 7,84
		Gef.: C 89,98 H 7,71

MS: m/e: 491 (36%), 475 (9%), 178 (100%), 77 (96%),
(190°C) 57 (8%)

¹H-NMR (CDCl₃): (s) 1,40 ppm (9H; C(CH₃)₃, para 4')
(Abb.16) (s) 1,50 ppm (18H; zwei C(CH₃)₃, ortho 4')
(s) 3,30 ppm (2H; H_b an C₁₀)
(s) 5,20 ppm (1H; H_a an C₉)
(m) 6,2-7,8 ppm (22H; H_{arom.})

IR (KBr): 1675 cm ⁻¹	"Pseudo-Chinoläther" 28,42)
(Abb.17) 1200 cm ⁻¹	C-O-Ar
740 cm ⁻¹	C-H von Anthracen
	(siehe Vorbemerkung 6.)

UV (CH₂Cl₂): 255 nm (5,16)
(ε x 10⁴) 252 nm (5,08)

2.4. 9-[2',4',6'-Tris-(4'-t-butylphenyl)-phenoxy]-fluoren 20

(S) 166 mg (1 mMol) Fluoren

(R) 490 mg (0,5 mMol) 3, Reaktionsdauer 23-24 Stunden

Der Rückstand wird mit CCl₄ über eine Kieselgelsäule (Akt.IV; 100 x 30 mm) gewaschen. Man eluiert bis kurz vor Austritt einer grünlichen Zone, dampft das Lösungsmittel i.V. ein und nimmt den Rückstand in wenig Eisessig auf, wonach alsbald Kristallisation eintritt. Man kristallisiert aus wenig

Eisessig um. Weiße Quader.

Ausbeute: 440 mg (67 %, bezogen auf 3)

Fp.: 228-229 °C (Eg)

$C_{49}H_{50}O$ 654,9384 Ber.: C 89,86 H 7,70

Gef.: C 90,01 H 7,70

MS: m/e: 655 (1%), 654 (3%), 491 (40%), 490 (100%),
(Abb.20) 475 (49%), 165 (23%), 57 (82%)

1H -NMR (CCl_4): (s) 1,30 ppm (18H; zwei $C(CH_3)_3$)
(Abb.18) (s) 1,36 ppm (9H; $C(CH_3)_3$)
(s) 5,20 ppm (1H; H an C_9)
(m) 6,7-7,7 ppm (22H; $H_{arom.}$)

IR (KBr): 1200 cm^{-1}

C-O-Ar

(Abb.19) 730 cm^{-1}

C-H von Fluoren

(siehe Vorbemerkung 6.)

UV (CH_2Cl_2): 260 nm (6,11)

($\epsilon \times 10^4$) 256 nm (6,08)

2.5. Darstellung von 9,9,10,10-Tetradeuteroanthracen 21

Zur Darstellung von 21 wurde ein ähnlicher Weg beschrieben wie zur Darstellung von 9,9-Dideuterofluoren ⁹⁰⁾.

3 g (17 mMol) 9,10-Dihydroanthracen ⁸⁹⁾, 30 mg gepulvertes NaOH und 20 ml C_2H_5OD werden unter Stickstoffatmosphäre in einem 50 ml Kolben mit Magnetrührer zwei Tage bei 110 °C unter Rückfluß erhitzt. Danach läßt man abkühlen, wobei das mit Deuterium angereicherte Produkt auskristallisiert. Man wiederholt das Verfahren insgesamt noch fünfmal. Das danach anfallende Produkt weist einen Deuteriumgehalt von 92 % (d_4) auf (1H -NMR-spektroskopisch errechnet).

Ausbeute: 1,8 g (59 %)

Fp.: 114-115 °C (aus C_2H_5OD)

$C_{14}H_8D_4$ 184,2722 Ber.: C 91,25 H 6,56

Gef.: C 91,22 H 6,51

MS: m/e: 184 (88%), 183 (100%), 182 (78%), 181 (54%),
(20 °C) 168 (14%)

1H -NMR (CCl_4): (s) 3,60 ppm (Rest des Singulettts der 4 Pro-
tonen an C_9 und C_{10})
(m) 7,0 ppm ($H_{arom.}$)

IR (KBr): 3020 - 3060 cm^{-1} Aryl-C-H
 2840 cm^{-1} Rest der Alkyl-C-H
 2100 cm^{-1} Alkyl-C-D
 1450 - 1475 cm^{-1} C=C
 1050 cm^{-1} C=C-D
 730 - 820 cm^{-1} verschiedene C-H

UV : siehe Lit. 89)

2.6. Darstellung von 9,10,10-Trideutero-9-[2',4',6'-tris-(4'-t-butylphenyl)-phenoxy]-anthracen 22

(S) 184 mg (1 mMol) 9,9,10,10-Tetradeuteroanthracen 21

(R) 250 mg (0,25 mMol) 3, Reaktionsdauer ca. 8 Stunden

Der Rückstand wird in wenig Benzol gelöst, filtriert und mit der zehnfachen Menge Äthanol wieder ausgefällt. Man wäscht mit wenig Äthanol nach. Weiße Quader.

Ausbeute: 275 mg (80 %, bezogen auf 3)

Fp.: 205 °C (Zers.) (Bzl/Al))^x (siehe Fußnote)

$\text{C}_{50}\text{H}_{49}\text{D}_3\text{O}$ 671,9820 Ber.: C 89,37 H 7,80
 Gef.: C 89,21 H 7,73

MS: m/e: 492 (4%), 491 (11%), 181 (19%), 180 (100%),
 179 (17%), 178 (16%), 57 (15%)

¹H-NMR (CCl_4): (s) 1,40 ppm (9H; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$)
 (Abb. 21) (s) 1,50 ppm (18H; zwei $\text{C}(\text{CH}_3)_3$)
 (m) 6,4-7,9 ppm (22H; $\text{H}_{\text{arom.}}$)

IR (KBr): 1200 cm^{-1} C-O-Ar
 (Abb.22) 1180 cm^{-1} entspricht der Bande bei 1675 cm^{-1}
 in Verbindung 19
 740 cm^{-1} C-H von Anthracen

UV (CH_2Cl_2): 254 nm (4,92)
 ($\epsilon \times 10^4$)

)^x Mit)^x sind die Schmelzpunkte bezeichnet, bei denen die Äther sich zersetzen. Erhitzt man über diesen Schmelzpunkt hinaus, so tritt erneut Kristallisation (Nadeln) ein. Es handelt sich dabei um das Phenol 1, das dann bei 270-272 °C erneut in die Schmelze übergeht.

2.7. Isolierung von 9,10-Dideuteroanthracen 23 aus Verbindung 22

(Vergleiche dazu Lit. 52)

Fügt man zu einer Lösung von 70 mg 22 in 1 ml CCl_4 eine Spur CF_3COOD hinzu und schüttelt um, so entsteht zuerst eine violette Lösung (kein Radikal!), aus der sich unter alsbaldiger Entfärbung weiße, kristalline Blättchen abscheiden. Man saugt ab und reinigt durch Sublimation i.V.

Ausbeute: ca. 20 mg ($\approx 100\%$)

Fp.: 215 °C (Subl.)

$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{D}_2$ 180,2451 Ber.: C 93,29 H 5,59

Gef.: C 93,06 H 6,21

MS: m/e: 181 (15%), 180 (100%), 179 (16%), 178 (15%),
(70 °C) 90 (15%), 77 (10%)

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): (m) 7,3-8,2 ppm ($\text{H}_{\text{arom.}}$, AA'BB'-System)
(das Singulett für die Protonen an C_9 u. C_{10} entfällt)

IR (KBr): 3020 cm^{-1}	Aryl-C-H
2220 cm^{-1}	Aryl-C-D
1620 cm^{-1}	C=C (Benzole)
780 cm^{-1}	vier benachbarte H
680 cm^{-1}	C-D

UV: vergl. Lit. 52)

2.8. 9-Deutero-9-[2',4',6'-tris-(4'-t-butylphenyl)-phenoxy]-fluoren 24

(S) 168 mg (1 mMol) 9,9-Dideuterofluoren ⁹⁰⁾ (85 % - d_2)

(R) 490 mg (0,5 mMol) 3, Reaktionsdauer ca. 165-170 Stunden

Der Rückstand wird mit CCl_4 über eine Kieselgel-Schichtplatte (400 x 200 mm, 1,5 mm Schichtdicke) chromatographiert. Die Fraktion mit dem R_f -Wert 0,3 (in CCl_4) enthält den gesuchten Phenyläther. Man eluiert mit CCl_4 , dampft das Lösungsmittel i.V. ein und versetzt den öligen Rückstand mit Eisessig. Beim Anreiben kristallisiert 24 in schönen, weißen Quadern aus. Man kristallisiert aus Eisessig, dem man wenige Tropfen CCl_4 beimengt, um.

Ausbeute: 130 mg (20 %, bezogen auf 3)

Fp.: 230 °C (Eg/CCl₄)

C₄₉H₄₉DO

655,9439

Ber.: C 89,72 H 7,68

Gef.: C 89,61 H 7,73

MS: m/e: 656 (2%), 655 (5%), 491 (20%), 490 (49%)
(180°C) 476 (11%), 475 (25%), 433 (40%), 166 (28%),
(Abb.25) 57 (100%)

¹H-NMR (CCl₄): (s) 1,25 ppm (18H; zwei C(CH₃)₃)
(Abb.23) (s) 1,40 ppm (9H; C(CH₃)₃)
(m) 6,6-7,6 ppm (22H; H_{arom.})

IR (KBr): 2810 cm⁻¹ Alkyl-C-D
(Abb.24) 1200 cm⁻¹ C-O-Ar
740 cm⁻¹ C-H von Fluoren
(siehe Vorbemerkung 6.)

UV (CH₂Cl₂): 258 nm (6,28)
(ε x 10⁴) 255 nm (6,29)

3. Allgemeine Vorschrift zur Oxidation von alkaliunlöslichen 1,2-substituierten Hydrazinen zu den entsprechenden Diazenen mit katalytischen Mengen an 2,4,6-Tris-(4'-t-butylphenyl)-phenoxyl 2 bzw. 3

Man fügt in einem gut verschließbaren Gefäß zu einer Lösung von 1 mMol des Hydrazins (T) in 30 ml Äthanolfreiem Dichlormethan 10 mg (10⁻² mMol) 2,4,6-Tris-(4'-t-butylphenyl)-phenol 1 bzw. -phenoxyl 3 hinzu und überschichtet diese Lösung mit einem etwa 10%igen Überschuß (bezogen auf das Hydrazin) an gesättigter 2 N natronalkalischer K₃[Fe(CN)₆]-Lösung. Man läßt auf einer Schüttelmaschine so lange durchmischen, bis sich das Ende der Reaktion in einer durch nicht mehr verbrauchtes Phenoxylradikal 2 erscheinenden, violetten Färbung der organischen Phase zu erkennen gibt. Man trennt die organische Phase im Scheidetrichter ab, wäscht mit H₂O [Fe(CN)₆]³⁻-frei, trocknet das CH₂Cl₂ mit Na₂SO₄, filtriert und dampft das Lösungsmittel bei möglichst niedriger Temperatur i.V. ab. Der Rückstand läßt sich wie unter den einzelnen Versuchen angegeben, durch Chromatographie oder Umkristallisation von der Spur Phenol 1 bzw. Phenoxyl 2 befreien.

3.1. 1,2-Diphenyldiazen XI

(T) 184 mg (1 mMol) 1,2-Diphenylhydrazin ⁹¹⁾

Mischfarbe nach 10 bis 15 Minuten. Man kristallisiert aus Äthanol um.

Ausbeute: 175 mg (96 %)

Fp.: 68-69 °C (Al) (Lit.: 68,5 °C ⁶⁵⁾)

Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein ⁶⁵⁾.

3.2. 1-Phenyl-2-triphenylmethyldiazen XII

(T) 350 mg (1 mMol) β -Triphenylmethylphenylhydrazin ⁹²⁾

Mischfarbe nach 5 Minuten. Man kristallisiert aus Äthanol um.

Ausbeute: 300 mg (86 %)

Fp.: 116-117 °C (Zers.)(Al) (Lit.: 113-114 °C ⁶⁶⁻⁶⁹⁾)

Der Vergleich der spektroskopischen Daten mit denen in der Literatur bestätigt die Summen- und Strukturformel von XII.

3.3. 1-Benzoyl-2-phenyldiazen XIII

(T) 212 mg (1 mMol) β -Benzoylphenylhydrazin ⁹³⁾

Mischfarbe nach wenigen Sekunden. Der Rückstand wird mit äthanolfreiem CH_2Cl_2 über eine Kieselgelsäule (Akt.I, 100 x 30 mm) chromatographiert. Man fängt nur die rote Zone auf und zieht das Lösungsmittel bei Raumtemperatur i.V. ab. Man erhält ein rotes Öl, das im Kühlschrank zu orangeroten Kristallen erstarrt. Eine weitere Reinigung ist infolge spontaner Zersetzung nicht möglich.

Ausbeute: 200 mg (95 %)

Fp.: ca. 30 °C (Zers.) (Lit.: 30 °C ^{71,94,95)})

Die spektroskopischen Daten sind mit denen der Literatur identisch.

3.4. 1-(2',4'-Dinitrophenyl)-2-triphenylmethyldiazen ²⁵

(T) 440 mg (1 mMol) β -Triphenylmethyl-2,4-dinitrophenylhydrazin ⁹⁶⁾

Mischfarbe nach ca. 5 Minuten. Man kristallisiert aus Ätha-

nol um. Orangerote Blättchen.

Ausbeute: 275 mg (63 %)

Fp.: 139-140 °C (Zers.)(Al)

$C_{25}H_{18}N_4O_4$ 438,4446 Ber.: C 68,48 H 4,14 N 12,78
Gef.: C 68,59 H 4,10 N 12,43

MS: m/e: 410 (8%), 393 (5%), 317 (10%), 239 (34%),
(185°C) 183 (11%), 165 (32%), 154 (11%), 105 (100%),
77 (35%)

1H -NMR (d_6 -DMSO): (m) 6,8-7,4 ppm (15H; $H_{arom.}$)
(d) 7,55 ppm (1H; H_6), $J_{ab} = 10$ Hz
(d,d) 8,50 ppm (1H; H_5), $J_{ab} = 10$ Hz
 $J_{ac} = 3$ Hz
(d) 8,80 ppm (1H; H_3), $J_{ac} = 3$ Hz

IR (KBr): 3020 - 3080 cm^{-1} Aryl-C-H
(Abb.26) 1580 cm^{-1} C=C
1530 cm^{-1} -NO₂
1430 u. 1470 cm^{-1} C=C oder N=N(?)
1330 cm^{-1} -NO₂
680 - 750 cm^{-1} verschiedene olef. C-H

UV (CH_2Cl_2): 431 nm (0,05)
($\epsilon \times 10^4$) 260 nm (1,43)

Darstellung von Diazenen, die sich aus den entsprechenden Hydrazinen nur mit stöchiometrischen Mengen 3 herstellen lassen.

(Bei allen unter 4. angeführten Vorschriften ist absolut säure- und äthanolfreies Dichlormethan erforderlich!)

4.1. 1,2-Dibenzoyldiazene XIV

240 mg (1 mMol) Dibenzoylhydrazin ⁹⁷⁾ werden mit 978 mg (1 mMol) 3 in 40 ml CH_2Cl_2 zusammengegeben und der Farbumschlag von violett nach dunkelrot abgewartet, danach wird das Lösungsmittel i.V. abgezogen und der Rückstand bei Raumtemperatur mit Petroläther (40-70) digeriert. Man saugt vom Phenol 1 ab, engt das Filtrat erneut ein und wäscht mit

CH_2Cl_2 über eine kurze Kieselgelsäule (Akt.I, 60 x 30 mm). Man sammelt die orangerote Zone. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wird aus Äther umkristallisiert. Orangerote, feine, verfilzte Nadeln. Die Verbindung ist sehr empfindlich gegen Säuren und Alkohole.

Ausbeute: 180 mg (76 %)

Fp.: 119 °C (Zers.)(Ä) (Lit.: 119 °C 71,94)

Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.

4.2. 1-Acetyl-2-phenyldiazon 26

150 mg (1 mMol) Monoacetylphenylhydrazin ⁹³⁾ werden mit 978 mg (1 mMol) 3 in 30 ml CH_2Cl_2 zusammengegeben und das Verschwinden der violetten Farbe abgewartet (ca. 2 Min.). Man chromatographiert die etwas eingeeengte Lösung mit CH_2Cl_2 über eine Kieselgelsäule (Akt.I, 150 x 30 mm) unter möglichst geringer Lichteinwirkung. Man fängt nur die rote Zone auf. Das Lösungsmittel wird i.V. bei Raumtemperatur abgezogen. Man erhält ein rotes Öl, das sich jeder weiteren Reinigung durch alsbaldige Zersetzung (Haltbarkeitsdauer ca. 10 Min.) entzieht.

Ausbeute: 135 mg (91 %)

Fl., nicht destillierbar.

Da die Verbindung in der Literatur ^{71,72)} nur undeutlich beschrieben ist, werden die spektroskopischen Daten hier angeführt:

$\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$	148,1654	Ber.: C 64,85 H 5,44 N 18,91
		Gef.: C 65,07 H 5,46 N 18,41

MS: m/e: 148 (1%), 105 (26%), 77 (36%), 51 (22%),
(20 °C) 43 (100%), 15 (19%)
(Abb.29)

¹H-NMR (CCl_4): (s) 2,40 ppm (3H; Acetyl- CH_3)
(Abb.27) (m) 7,5-8,4 ppm (5H; $\text{H}_{\text{arom.}}$)

IR (CCl_4):	3080	cm^{-1}	Aryl-C-H
(Abb.28)	2940	cm^{-1}	Alkyl-C-H
	1750	cm^{-1}	C=O

1500	cm ⁻¹	C=C oder N=N(?)
1150 - 1175	cm ⁻¹	O=C-CH ₃
(750 - 800	cm ⁻¹	CCl ₄)

UV (CH₂Cl₂): 405 nm (0,02)
($\epsilon \times 10^4$) 286 nm (0,75)

4.3. 1-Acetyl-2-(2',4'-dinitrophenyl)-diazon 27

240 mg (1 mMol) 3-Acetyl-2,4-dinitrophenylhydrazin ⁹⁸⁾ werden mit 978 mg (1 mMol) 3 in 30 ml CH₂Cl₂ zusammengegeben und das Verschwinden der violetten Farbe abgewartet (5 Min.). Man dampft das Lösungsmittel i.V. ein, digeriert den Rückstand mit 20 ml frisch destilliertem Essigsäureanhydrid, saugt vom Phenol 1 ab, dampft das rote Filtrat i.V. bei 70 °C vollständig ab, nimmt den Rückstand in CH₂Cl₂ auf und wäscht mit diesem Lösungsmittel unter Lichtausschluß über eine Kieselgelsäule (Akt.I, 200 x 30 mm). Man fängt die rote Zone scharf ab. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels i.V. erhält man ein dunkelrotes Öl, das sich alsbald unter Gasen zersetzt (20 - 30 Min.).

Ausbeute: 200 mg (84 %)

Fl., nicht destillierbar.

C₈H₆N₄O₅ 238,161 Ber.: C 40,35 H 2,54 N 23,53
Gef.: C 39,73 H 2,57 N 21,97

MS: m/e: 105 (27%), 76 (29%), 46 (57%), 43 (100%),
(20 °C) 30 (45%), 28 (59%), 18 (26%)

¹H-NMR (d₆-DMSO): (s) 2,35 ppm (3H; Acetyl-CH₃)
(Abb.31) (d) 7,70 ppm (1H; H₆), J_{ab} = 10 Hz
(d,d) 8,65 ppm (1H; H₅), J_{ab} = 10 Hz
J_{ac} = 3 Hz
(d) 9,00 ppm (1H; H₃), J_{ac} = 3 Hz

IR (CCl₄): 3030 - 3120 cm⁻¹ Aryl-C-H
(Abb.30) 2900 cm⁻¹ Alkyl-C-H
1760 cm⁻¹ C=O
1540 cm⁻¹ -NO₂
1600 cm⁻¹ C=C
1350 cm⁻¹ -NO₂
1175 cm⁻¹ O=C-CH₃
720 - 1070 cm⁻¹ verschiedene olef. C-H u. CCl₄

UV (CH₂Cl₂): 445 nm (0,01)
 (Ex 10⁴) 264 nm (1,11)
 233 nm (1,37)

4.4. 1-Benzoyl-2-(2',4'-dinitrophenyl)-diazon 28

302 mg (1 mMol) β -Benzoyl-2,4-dinitrophenylhydrazin ⁹⁹⁾ werden mit 978 mg (1 mMol) 3 in 30 ml CH₂Cl₂ zusammengegeben. Nach der raschen Entfärbung wird über eine Kieselgelsäule (Akt.I, 100 x 30 mm) mit CH₂Cl₂ chromatographiert. Man fängt die rote Zone auf. Der nach dem Abdampfen des Lösungsmittels bei 50 °C i.V. zurückbleibende Rückstand wird aus wenig CCl₄ umkristallisiert. Bei langsamem Abkühlen erhält man derbe, violettbraun glänzende Nadeln. Bei rascher Abkühlung der Mutterlauge erhält man gelbe, verfilzte Nadeln. Beide Kristallformen lassen sich ineinander überführen.

Ausbeute: 260 mg (87 %)

Fp.: 121 °C (Zers.)(CCl₄)

C₁₃H₈N₄O₅ 300,232 Ber.: C 52,01 H 2,69 N 18,66
 Gef.: C 51,93 H 2,65 N 18,40

MS: m/e: 168 (3%), 122 (12%), 105 (100%), 77 (55%),
 (150°C) 44 (12%), 28 (85%)

¹H-NMR (d₆-DMSO): (m) 7,7-8,5 ppm (6H; 5H_{arom.} + H₆,)
 (Abb.32) (d,d)9,00 ppm (1H; H₅,), J_{ab} = 10 Hz
 (d) 9,30 ppm (1H; H₃,), J_{ac} = 3 Hz
 J_{ac} = 3 Hz

IR (KBr): 3130 cm⁻¹ Aryl-C-H
 (Abb.33) 1730 cm⁻¹ C=O
 1600 cm⁻¹ C=C
 1550 cm⁻¹ -NO₂
 1460 cm⁻¹ C=C
 1450 cm⁻¹ -NO₂
 1260 cm⁻¹ O=C-Ar
 700 - 1070 cm⁻¹ verschiedene olef. C-H

UV (CH₂Cl₂): 456 nm (0,02)
 (Ex 10⁴) 270 nm (1,49)

5. Allgemeine Vorschrift für die Umsetzung von 1,2-bis-(tri-phenylmethyl)-substituierten Hydrazinen mit 3

Man gibt in einem 250 ml Weithals-Erlenmeyer-Kolben zu 1 mMol des betreffenden Hydrazins in 30 ml äthanolfreiem Dichlormethan einen geringen stöchiometrischen Unterschub (900 mg = 0,92 mMol) 3 hinzu, wartet die eintretende, stürmische Stickstoffentwicklung und Entfärbung ab, überschichtet die Lösung mit 30 ml einer gesättigten Lösung von Kaliumhexacyanoferrat-III in 2 N NaOH, spült das Gefäß mit Stickstoff und verschließt gut. Nach Verdunkelung mit Aluminiumfolie wird auf einer Schüttelmaschine so lange reagieren lassen, bis die organische Phase keine Violettfärbung durch freies Phenoxyl 2 mehr aufweist. Alsdann ist rasche Aufarbeitung erforderlich: Abtrennen der organischen Phase im Scheidetrichter, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -frei Waschen, Trocknen mit festem KOH, Abdampfen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur i.V., dann unter Eiskühlung mit Methanol kurz aufschlämmen, absaugen und den Rückstand mehrmals rasch aus Benzol/Methanol (1:10) umfällen. Die Verbindungen sind empfindlich gegen Wärme, Säuren, längere Einwirkung von Alkoholen und besonders gegen Licht (Violettfärbung).

5.1. [2,4,6-Tris-(4'-t-butylphenyl)-phenoxy]-triphenylmethan 29

Aus 516 mg (1 mMol) 1,2-Bis-triphenylmethylhydrazin ¹⁰⁰⁾ erhält man 1,2 g rohen Äther 29. Nach dreimaligem Umfällen ergeben sich feine, weiße Nadeln.

Ausbeute: 360 mg (27 %)

Fp.: 187-188 °C (Bzl/MeOH, 1:10)

$\text{C}_{55}\text{H}_{56}\text{O}$	733,0524	Ber.: C 90,11 H 7,70
		Gef.: C 90,11 H 7,73

MS: m/e: 732 (14%), 490 (21%), 489 (77%), 244 (50%),
(120°C) 243 (100%), 57 (13%)

(Abb.36)

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): (s) 1,35 ppm (27H; drei $\text{C}(\text{CH}_3)_3$)
(Abb.34) (m) 6,6-7,3 ppm (29H; $\text{H}_{\text{arom.}}$)

IR (KBr): 1200 cm^{-1} C-O-Ar
 (Abb.35) 700 - 900 cm^{-1} verschiedene olef. C-H
 (siehe Vorbemerkung 6.)

UV (CH_2Cl_2): 255 nm (6,01)
 ($\epsilon \times 10^4$)

5.2. [2,4,6-Tris-(4'-t-butylphenyl)-phenoxy]-(tri-4''-tolyl)-methan 30

Aus 600 mg (1 mmol) 1,2-Bis-[(tri-4''-tolyl)-methyl]-hydrazin ¹⁰¹ erhält man 1,3 g rohen Äther 30. Nach mehrfachem Umfällen ergeben sich feine, weiße Nadeln, die sich unter Lichteinfluß sehr leicht zersetzen.

Ausbeute: 300 mg (18 %)

Fp.: 170-171 °C (Bzl/MeOH, 1:10)

$\text{C}_{58}\text{H}_{62}\text{O}$ 775,1334 Ber.: C 89,87 H 8,06

Gef.: C 86,85 H 8,13

Ber. mit 1 Mol H_2O : C 87,83 H 8,12

Die Verbindung schließt offensichtlich Lösungsmittel ein.

MS: m/e: 490 (71%), 475 (29%), 301 (23%), 285 (9%),
 (120°C) 119 (20%), 91 (16%), 57 (91%), 28 (100%)

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): (2s) 1,3-1,4 ppm (27H; drei $\text{C}(\text{CH}_3)_3$)
 (Abb.37) (s) 2,30 ppm (9H; drei CH_3)
 (s) 6,20 ppm (2H; H_3 und H_5)
 (m) 6,4-7,5 ppm (24H; $\text{H}_{\text{arom.}}$)

IR (KBr): 1200 cm^{-1} C-O-Ar
 (Abb.38) 790 - 1120 cm^{-1} verschiedene olef. C-H
 (siehe Vorbemerkung 6.)

UV (CH_2Cl_2): 230 nm (3,54)
 ($\epsilon \times 10^4$)

L i t e r a t u r v e r z e i c h n i s

- 1) W.A.Waters, Mechanisms of Oxidation of Organic Compounds, J. Wiley & Sons, Inc., New York 1964
- 2) R.S.Davidson, Quart.Rev. 21/249(1967)
- 3) A.F.Trotman-Dickenson, Quart.Rev. 7/198(1953)
- 4) J.M.Tedder, Quart.Rev. 14/336(1960)
- 5) P.A.Plattner, Newer Methods of Preparative Organic Chemistry, Interscience Publishers, Inc., New York 1948, Seite 21 f
- 6) H.O.House, Modern Synthetic Reactions, 2nd Ed., Editor W.A.Benjamin, Inc., London 1972
- 7) H.Adkins, J.W.Davis, a) J.Amer.Chem.Soc. 63/1320(1941)
b) J.Amer.Chem.Soc. 71/2955(1949)
- 8) J.B.Aylward, Quart.Rev. 25/407(1971)
- 9) L.M.Jackman, Adv.Org.Chem. 2/329(1960)
- 10) N.Dost, Rec.Trav.Chim.Pays Bas 71/857(1952)
- 11) E.A.Braude et al., a) I.Mtlg. J.Chem.Soc. 1954/3544
b) XIII.Mtlg. J.Chem.Soc. 1960/3133
- 12) H.-D.Becker, a) I.Mtlg. J.Org.Chem. 30/982(1965)
b) V.Mtlg. J.Org.Chem. 34/1211(1969)
- 13) D.Walker, J.D.Hiebert, Chem.Rev. 67/153(1967)
- 14) H.Dannenberg, Synthesis 1/74(1969)
- 15) L.J.Chinn, Selection of Oxidants in Synthesis, Marcel Dekker, Inc., New York 1971, Seite 71 f
- 16) A.B.Turner et al. a) I.Mtlg. J.Chem.Soc.(C) 1967/1720
b) IX.Mtlg. J.Chem.Soc.(C) 1975/1307
- 17) C.W.Rees, R.C.Storr, J.Chem.Soc.(C) 1969/1474
- 18) E.Rabe, H.W.Wanzlick, Liebigs Annalen d. Chem. 1973/40
- 19) W.A.Waters, The Chemistry of Free Radicals, Oxford Clarendon Press 1948, Seite 257 f
- 20) E.S.Huyser, Advances in Free Radical Chemistry, Ed. G.H.Williams, Academic Press, London 1965
- 21) D.C.Nonhebel, J.C.Walton, Free Radical Chemistry, Cambridge University Press 1974, Seite 306 f
- 22) M.Simonyi, F.Tüdös, Adv.Phys.Org.Chem. 9/154(1961)
- 23) E.R.Altwicker, Chem.Rev. 67/475(1967)
- 24) R.F.Bridger, G.A.Russel, J.Amer.Chem.Soc. 85/3754(1963)
- 25) Lit. 11a), Seite 3574

- 26) K.Ley, E.Müller, R.Mayer, K.Scheffler, Chem.Ber. 91,2/
2670,2682(1958)
- 27) a) K.Dimroth, F.Kalk, G.Neubauer, Chem.Ber. 90,2/2058(1957)
b) K.Dimroth, F.Kalk, R.Sell, K.Schlömer,
Liebigs Annalen d. Chem. 624/51(1959)
- 28) a) K.Dimroth, A.Berndt, Angew. Chem. 76/434(1964)
b) K.Dimroth, A.Berndt, R.Volland, Chem.Ber. 99,3/3040(1966)
- 29) a) F.W.Steuber, K.Dimroth, Chem.Ber. 99,1/258(1966)
b) K.Dimroth, K.J.Kraft, Chem.Ber. 99,1/264(1966)
- 30) E.Müller, K.Ley, Chem.Ber. 87/927(1954)
- 31) F.Kalk, Dissertation, Marburg 1959
- 32) G.Oosterloo, Dissertation, Marburg 1959
- 33) R.Sell, Dissertation, Marburg 1960
- 34) K.Haas, Dissertation, Marburg 1962
- 35) a) K.Dimroth, K.H.Wolf, Angew.Chem. 72/777(1960)
b) K.Dimroth, K.H.Wolf, Newer Methods of Preparative
Organic Chemistry, Vol.III, Academic Press, Inc.,
New York 1964, Seite 357
- 36) Lit. 9), Seite 333
- 37) Lit. 11a), Seite 3548
- 38) Lit. 11a), Seite 3573
- 39) K.Schlömer, Dissertation, Marburg 1959
- 40) K.H.Müller, Dissertation, Marburg 1963
- 41) G.H.Stillson, D.W.Sawyer, Ch.K.Hunt, J.Amer.Chem.Soc.
67/306(1945)
- 42) a) A.Berndt, Dissertation, Marburg 1959
b) K.Dimroth, A.Berndt, F.Bär, R.Volland, A.Schweig,
Angew.Chem. 79/69(1967)
- 43) C.D.Cook, N.D.Gilmour, J.Org.Chem. 25/1429(1960)
- 44) a) H.Perst, K.Dimroth, Tetrahedron 24/5385(1968)
b) H.Perst, W.Sprenger, Tetrahedron Letters 41/3601(1970)
- 45) D.H.Williams, I.Fleming, Spektroskopische Methoden in
der organischen Chemie, 2.Auflage, G.Thieme Verlag,
Stuttgart 1971, Seite 73
- 46) V.Prey, Chem.Ber. 76/156(1943)
- 47) R.Criegee, Ber.dtsch.Chem.Ges. 69/2758(1936)
- 48) a) N.Dost, K.van Nes, Rec.Trav.Chim.Pays Bas
70/403(1951)
b) Lit. 11a), Seiten 3548 und 3564

- 49) J.B.Niederl, Ind.Eng.Chem. 30/1269(1938)
- 50) G.Wittig, H.Döser, I.Lorenz, Liebigs Annalen d. Chem.
562/192,200(1949)
- 51) J.Cast, T.S.Stevens, J.Holmes, J.Chem.Soc. 1960/3521,3524
- 52) V.Gold, F.A.Lang, J.Amer.Chem.Soc. 75/4543(1953)
- 53) M.A.Long, J.L.Garnett, R.F.W.Vining, J.Chem.Soc.(C)
1975/1298
- 54) K.B.Wiberg, Chem.Rev. 55/713(1955)
- 55) H.Zollinger, Angew.Chem. 70/204(1958)
- 56) P.Krumbiegel, Isotopieeffekte, Akademie Verlag,
Berlin 1970, Seite 97 f
- 57) Lit. 12b), Seite 1203
- 58) D.H.Reid, M.Frazer, B.B.Molloy, H.A.S.Payne, R.G.Sutherland, Tetrahedron Letters 1961/530
- 59) F.Haber, R.Willstätter, Ber.dtsch.Chem.Ges. 64/2844(1931)
- 60) Lit. 30), Seite 922
- 61) J.Kenner, Tetrahedron 3/78(1958) und 8/350(1960)
- 62) K.Dimroth, Angew.Chem. 72/714(1960)
- 63) J.C.Pedersen, Ind.Eng.Chem. 48/1881(1956)
- 64) B.T.Newbold, "Oxidation and Synthetic Uses of Hydrazo-, Azo- and Azoxycompounds" in: The Chemistry of Hydrazo-, Azo- and Azoxycompounds, Part IV, Ed. S.Patai, J.Wiley & Sons, Inc., New York 1975, Kapitel 14, Seite 541 f
- 65) Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie, 4.Auflage, Drittes Ergänzungswerk, Springer Verlag, Heidelberg 1974, Band 16, Teil 1, Seite 4 f
- 66) M.Gomberg et al., J.Amer.Chem.Soc. 20/775,780(1898)
- 67) H.Wieland, E.Popper, H.Seefried, Ber.dtsch.Chem.Ges.
55/1823(1922)
- 68) S.G.Cohen, C.H.Wang, J.Amer.Chem.Soc. 75/5504(1953)
- 69) A.Burawoy, J.Chem.Soc. 1937/1865
- 70) G.Koga, N.Koga, J.-D.Anselme in Lit. 64), Kapitel 19, Seite 861 f und Lit. daselbst
- 71) a) H.Bock, Angew.Chem. 77/469(1965), Angew.Chem.int.ed.
4/457(1965)
b) H.Bock, G.Rudolph, E.Baltin, Chem.Ber. 98/2054(1965)
- 72) E.Fahr, H.Lind, Angew.Chem. 78/376(1966)
- 73) R.Stollé, Ber.dtsch.Chem.Ges. 33/1769(1900)
- 74) E.Mohr, J.prakt.Chem. 70/289(1904)
- 75) J.A.Campbell, D.Mackay, T.D.Sauer, Canad.J.Chem.
50/371(1972)

- 76) H.L.Lochte, W.A.Noyes, J.R.Bailey, J.Amer.Chem.Soc.
44/2556(1922)
- 77) R.Renaud, L.C.Leitch, Canad.J.Chem. 32/545(1954)
- 78) H.Wieland, H.vom Hove, K.Borner, Liebigs Annalen d. Chem.
456/31(1926)
- 79) E.A.Braude, R.P.Linstead, K.R.Wooldridge,
J.Chem.Soc.(C) 1956/3070
- 80) M.S.Kharash, J.L.Rowe, W.H.Urry, J.Org.Chem. 16/905(1951)
- 81) C.D.Cook, J.Amer.Chem.Soc. 77/1783(1955)
- 82) K.Dimroth, A.Berndt, H.Perst, C.Reichardt,
Organic Synthesis Vol. 49/116(1969)
- 83) a) K.Dimroth, G.Bräuniger, G.Neubauer, Chem.Ber.
90,2/1634(1957)
b) D.Vorländer, Ber.dtsch.Chem.Ges. 62/2836(1929)
c) G.E.Lewis, J.Org.Chem. 30/2798(1965)
- 84) Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Methylierung von Phenolen mit Diazomethan nach Organikum, 14. Auflage,
VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1975,
Seite 600
- 85) M.C.Caserio, J.D.Roberts, M.Newman, W.S.Johnson,
J.Amer.Chem.Soc. 80/2584(1958)
- 86) G.Derx, Rec.Trav.Chim.Pays Bas 41/337(1922)
- 87) F.Strauss, L.Lemmel, Ber.dtsch.Chem.Ges. 46/232(1913)
- 88) J.Sand, O.Genßler, Ber.dtsch.Chem.Ges. 36/3705(1903)
- 89) K.C.Bass, Organic Synthesis Vol.42/48(1962)
- 90) a) M.S.Kharash, W.G.Brown, J.McNab, J.Org.Chem.
2/36,40,46(1938)
b) M.S.Kharash, W.G.Brown, W.R.Sprolws, J.Org.Chem.
4/442,449(1939)
- 91) Gattermann-Wieland, Die Praxis des organischen Chemikers, 41.Auflage, Verlag Walter de Gruyter & Co.,
Berlin 1962, Seite 162 f
- 92) M.Gomberg, H.W.Berger, Ber.dtsch.Chem.Ges. 36/1088(1903)
- 93) E.Fischer, Liebigs Annalen d. Chem. 190/125(1878)
- 94) S.G.Cohen, J.Nickolson, J.Org.Chem. 30/1162(1965)
- 95) R.W.Meeriman, J.Chem.Soc. 103/1848(1913)
- 96) S.Patai, S.Dayagi, J.Org.Chem. 23/2014(1958)
- 97) H.H.Hatt, Organic Synthesis, Vol.2/208(1948)
- 98) R.A.Abramovitch, K.Schofield, J.Chem.Soc. 1955/2331
- 99) T.Curtius, M.Mayer, J.prakt.Chem.II,76/381(1907)
- 100) J.K.Senior, J.Amer.Chem.Soc. 38/2720(1916)
- 101) Spende von Prof.Ch.Rüchardt, Inst.f.org.Chemie, Freiburg

Nachtrag zu Abschnitt 2.4.

Die Struktur der bei der Phenolätherspaltung aus 8 oder 9 entstehenden Dihydroxyverbindung (8b oder 9b, siehe experimenteller Teil) konnte anhand IR-spektroskopischer Messungen von verdünnten Lösungen (4×10^{-4} Mol/l) in CCl_4 aufgeklärt werden. Durch Vergleich mit entsprechenden Daten aus der Literatur läßt sich aus Abbildung 39 die Struktur eines 2,2'-Dihydroxydiphenyl-Derivates (Formel 8b) ableiten ¹⁰²⁾:

Bei 3644 cm^{-1} zeigt der Ausschnitt des Spektrums die Schwingungsbande für freies O-H (Struktur 8b₁, Schema 27), bei 3547 cm^{-1} die Bande für mit dem π -System eines benachbarten Phenylrestes assoziiertes O-H (Struktur 8b₂) und bei 3455 cm^{-1} eine verbreiterte Bande, die einer -O-H...O- Brücke zuzuordnen ist. Da sich das Intensitätsverhältnis dieser drei Banden zueinander auch bei nochmaliger Verdünnung der Lösung auf das doppelte Volumen - damit sollten intermolekulare Wechselwirkungen auszuschließen sein - nicht änderte, muß die langwellige Bande von einer intramolekularen Wasserstoffbrücke (Struktur 8b₃) herrühren, wie sie nur in Struktur 8b (und nicht in 9b) möglich ist. Zum Vergleich ist noch der Ausschnitt des unter gleichen Bedingungen gemessenen Spektrums des Phenols 1 abgebildet, das bei 3643 cm^{-1} die Bande für freies O-H und bei 3551 cm^{-1} diejenige für assoziiertes O-H zeigt. Die Bande bei 3702 cm^{-1} rührt offensichtlich von einer Spur Wasser im Lösungsmittel her.

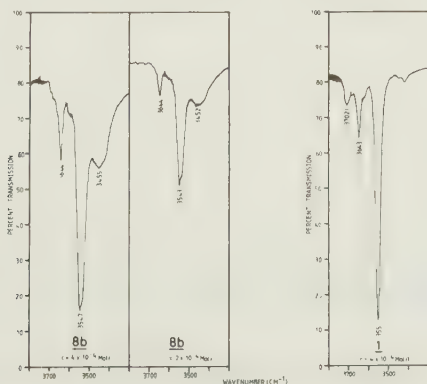
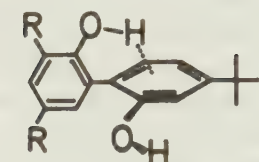
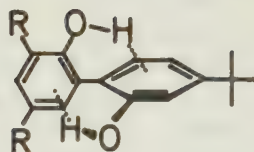


Abb. 39: Ausschnitte aus den IR-Spektren der Verbindungen 8b (links) und 1 (rechts) in stark verdünnten CCl_4 -Lösungen.

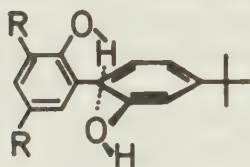
Schema 27



8b₁ (freies OH)



8b₂ (assoz.OH)



8b₃ (H-Brücke)



Dem Diacetat der Dihydroxyverbindung 8b kann aufgrund dieses Ergebnisses und der spektroskopischen Daten (siehe Abbn. 9 und 10) die Struktur 12 (Seite 16) und dem bei der thermischen Zersetzung von 2 entstehenden Phenoläther die Struktur 8 (Seite 13) zugeordnet werden.

Die Messungen wurden an einem Perkin-Elmer Spektrometer IR-225 in 50 mm Küvetten zwischen NaCl-Platten bei 20 °C durchgeführt.

102) H.Musso, S.v.Grunelius, Chem.Ber. 92,2/3101(1959)

Herrn Professor Dr. Karl Dimroth

danke ich für seine wertvollen Ratschläge und die
Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für
eine Sachbeihilfe.

Lebenslauf

Winfried Tüncher, geboren am 26. November 1946 in
Langen/Hessen.

1953 - 1957	Grundschule in Langen/Hessen
1957 - 1966	Dreieichschule, Gymnasium in Langen/Hessen Abitur Februar 1966
Apr. 1966	Beginn des Chemie-Studiums an der Johann Wolfgang Goethe-Universität in Frankfurt/Main
Apr. 1968	Diplom-Chemiker-Vorprüfung in Frankfurt/Main
Dez. 1970	Diplom-Chemiker-Hauptprüfung an der Johann Wolfgang Goethe-Universität in Frankfurt/Main, anschließend Diplomarbeit unter der Anleitung von Prof. Dr. Peter Rosenmund am Institut für organische Chemie
Aug. 1973	Chemie-Diplom
Nov. 1973 bis	Wissenschaftlicher Mitarbeiter bei Prof. Dr. Karl Dimroth im Fachbereich Chemie der Phi- lipps-Universität in Marburg/Lahn, während
Sept. 1975	dieser und der nachfolgenden Zeit Anfertigung dieser Arbeit
Okt. 1975 bis	Wissenschaftliche Hilfskraft im Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg/Lahn
Dez. 1975	
Mai 1976	Beendigung des praktischen Teiles dieser Arbeit

Meine akademischen Lehrer waren die Professoren und Dozenten:

Aurich, Bock, Bäuerlein, Dänzer, Dimroth, Doiwa, Ebert,
Fasold, Freise, Fritz, Hartmann, Hensen, Kessler, König,
Martienssen, Müser, O'Daniel, Pfleiderer, Quinkert, Rei-
chert, Ried, Rosenmund, Royen, Schläfer, Schmid, Teuber,
tom Dieck, Wieland, Wilk, Woenkhaus.

